

# Trabajo fin de Grado

## Grado en Ingeniería Aeroespacial

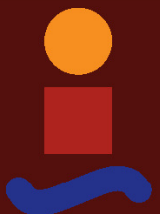
### Fabricación y desarrollo de estructuras porosas base Ni obtenidas mediante solidificación direccional

Autor: Alejandro Manuel Prado Pérez de Lara

Tutor: Dr. Ing. Ranier Enrique Sepúlveda Ferrer

**Ingeniería y Ciencia de los Materiales y del Transporte**  
**Escuela Técnica Superior de Ingeniería**  
**Universidad de Sevilla**

Sevilla, 2018







Trabajo fin de Grado  
Grado en Ingeniería Aeroespacial

# **Fabricación y desarrollo de estructuras porosas base Ni obtenidas mediante solidificación direccional**

Autor:

Alejandro Manuel Prado Pérez de Lara

Tutor:

Dr. Ing. Ranier Enrique Sepúlveda Ferrer

Profesor Titular de Universidad

Ingeniería y Ciencia de los Materiales y del Transporte  
Escuela Técnica Superior de Ingeniería  
Universidad de Sevilla

Sevilla, 2018



Trabajo fin de Grado:    Fabricación y desarrollo de estructuras porosas base Ni obtenidas  
   mediante solidificación direccional

Autor:            Alejandro Manuel Prado Pérez de Lara  
Tutor:            Dr. Ing. Ranier Enrique Sepúlveda Ferrer

El tribunal nombrado para juzgar el trabajo arriba indicado, compuesto por los siguientes profesores:

Presidente:

Vocal/es:

Secretario:

acuerdan otorgarle la calificación de:

El Secretario del Tribunal

Fecha:



# Agradecimientos

---

Quisiera agradecer a todas las personas que me han prestado ayuda en la realización de este trabajo fin de grado. En primer lugar agradecer a mi tutor, Ranier Sepúlveda, por haber estado siempre disponible para ayudar en lo que hiciera falta y por todos los conocimientos que me ha transmitido.

A todo el personal técnico de laboratorio, Jesus, Miguel y Mercedes por haberme enseñado a utilizar los distintos equipos del laboratorio y haber estado siempre ahí para solucionar cualquier problema.

Al estudiante de doctorado Javier Lloreda, al estar realizando la tesis doctoral en el mismo campo, me ha ayudado mucho con el trabajo y me ha dado grandes ideas, siempre ha estado disponible para ayudar en lo que hiciera falta.

Al personal investigador Iraya Yanez, por todos los ensayos y pruebas que ha realizado.

A mi madre y a mi abuela Carmen.



# Resumen

---

En el presente trabajo se estudia todo el proceso de fabricación y caracterización de piezas porosas de NiO mediante el método de la solidificación direccional usando como medio el canfeno.

En este trabajo se prepararon suspensiones de NiO, canfeno, poliestireno y dispersante que posteriormente se dejaron solidificar direccionalmente en un molde de teflón con una base cobre a través de la cual circulaba un caudal a una cierta temperatura para favorecer el flujo de calor de manera direccional.

Posteriormente, a las muestras se las sometieron a un proceso de sublimación del canfeno al aire o mediante la ayuda de una liofilizadora. Tras esto se obtiene una muestra en verde que se puede pasar a reducir y sinterizar en un horno tubular siguiendo un ciclo de reducción y sinterización.

Una vez se obtiene la pieza reducida y sinterizada se caracterizaron mediante microscopía óptica.

Finalizando el trabajo se descubrió que el polvo de óxido de níquel se encontraba contaminado con cloruro de sodio, aproximadamente la mitad en volumen del polvo utilizado era cloruro de sodio. Esto conllevó a que las muestras realizadas presentaran falta de material en su microestructura, también fue bastante difícil conseguir una suspensión estable, ya que el tamaño de las partículas de cloruro de sodio eran del orden de 3  $\mu\text{m}$ .

A pesar de que se usara polvo contaminado se lograron fabricar muestras en las que se observa que el uso del método de la solidificación direccional usando como medio al canfeno para fabricar estructuras porosas de níquel es factible.





# Índice Abreviado

---

<i>Resumen</i>	III
<i>Índice Abreviado</i>	V
<b>1 Introducción</b>	<b>1</b>
1.1 Motivación y objetivos	1
1.2 Estado del arte	2
<b>2 Metodología</b>	<b>9</b>
2.1 Equipos utilizados	11
2.2 Preparación de la mezcla	19
2.3 Preparación y vertido en el molde	21
2.4 Desmolde de la muestra y sublimación del canfeno	22
2.5 Reducción y sinterización	23
2.6 Preparación metalográfica	27
2.7 Realización de las micrografías	30
2.8 Cálculo de la porosidad y del tamaño de poro mediante análisis de imagen	30
<b>3 Resultados y análisis</b>	<b>35</b>
3.1 Análisis termogravimétrico	35
3.2 Características físicas	38
3.3 Curvas de enfriamiento	40
3.4 Figuras de las muestras realizadas	42
3.5 Micrografías	46
3.6 Presencia de cloruro de sodio en el polvo de óxido de níquel	56
3.7 Porosidad y tamaño de poro	58
<b>4 Conclusiones</b>	<b>69</b>
<i>Índice de Figuras</i>	71
<i>Índice de Tablas</i>	75
<i>Bibliografía</i>	77



# Índice

---

<i>Resumen</i>	III
<i>Índice Abreviado</i>	V
<b>1 Introducción</b>	<b>1</b>
1.1 Motivación y objetivos	1
1.2 Estado del arte	2
1.2.1 Freeze Casting	2
Primer uso del canfeno como medio de la suspensión	4
Resultados obtenidos en los últimos años	4
1.2.2 Descomposición del poliestireno	6
1.2.3 Reducción del óxido de níquel	6
<b>2 Metodología</b>	<b>9</b>
2.1 Equipos utilizados	11
2.2 Preparación de la mezcla	19
2.2.1 Agitación mediante molino de bolas en baño de ultrasonidos (Figura 2.20)	19
2.2.2 Agitación mediante palas (Figura 2.21)	20
2.2.3 Agitación mediante molino de bolas en rodillos (Figura 2.22)	21
2.3 Preparación y vertido en el molde	21
2.4 Desmolde de la muestra y sublimación del canfeno	22
2.5 Reducción y sinterización	23
2.5.1 Muestras sólo sinterizadas	24
2.5.2 Muestras reducidas y sinterizadas a la vez	25
2.6 Preparación metalográfica	27
2.7 Realización de las micrografías	30
2.8 Cálculo de la porosidad y del tamaño de poro mediante análisis de imagen	30
<b>3 Resultados y análisis</b>	<b>35</b>
3.1 Análisis termogravimétrico	35
3.2 Características físicas	38
3.3 Curvas de enfriamiento	40
3.4 Figuras de las muestras realizadas	42
3.4.1 Muestras con polvo de NiO lavado	44
3.5 Micrografías	46
3.5.1 Resumen general	46
3.5.2 Primera muestra reducida y sinterizada a la vez	49
3.5.3 Muestras que solo fueron sinterizadas	49
3.5.4 Muestras reducidas y sinterizadas	51
3.5.5 Muestras reducidas y sinterizadas realizadas con polvo de NiO lavado	54
3.6 Presencia de cloruro de sodio en el polvo de óxido de níquel	56

3.6.1	Diferencias entre peso tras sinterizar y reducir y peso estequiométrico	56
3.6.2	Descubrimiento de la contaminación por cloruro de sodio	56
3.7	Porosidad y tamaño de poro	58
3.7.1	Muestras agitadas en molino de bolas	59
3.7.2	Muestras agitadas por palas	62
3.7.3	Muestras de polvo de NiO lavado y agitadas en molino de bolas	65
<b>4</b>	<b>Conclusiones</b>	<b>69</b>
	<i>Índice de Figuras</i>	71
	<i>Índice de Tablas</i>	75
	<i>Bibliografía</i>	77

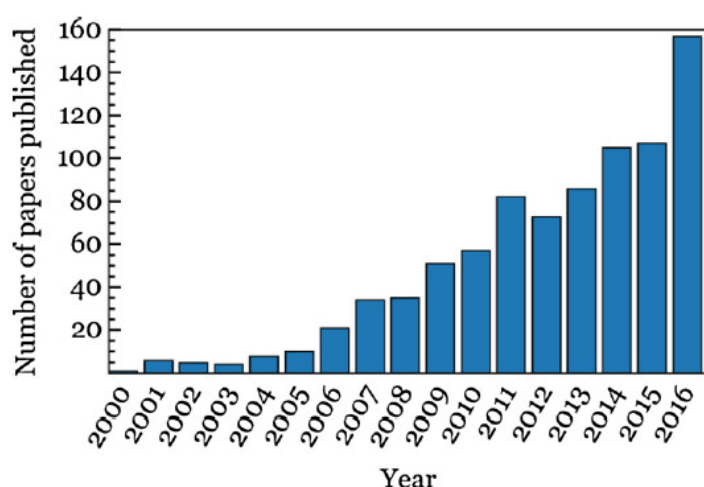
# 1 Introducción

---

## 1.1 Motivación y objetivos

El método de freeze casting es un método muy flexible, la fracción de volumen, el tamaño y la forma de los poros pueden ser ajustados cambiando las características de la suspensión (medio fluido, aditivos, fracción de partículas) o cambiando la forma de solidificación (técnica de solidificación, temperatura de solidificación, diseño del molde). (Scotti y Dunand, 2018)

Esta flexibilidad ha llevado a que el número de publicaciones haya aumentado considerablemente a lo largo de este siglo como observamos en la figura 1.1. El problema con que nos encontramos es que cada autor ha publicado para unos ciertos parámetros de fabricación, luego extraer conclusiones de un solo artículo es una tarea prácticamente imposible, ya que una pequeña variación en cualquier parámetro, como por ejemplo la temperatura de solidificación o la concentración de partículas sólidas, hace que los resultados obtenidos sean completamente distintos. (Scotti y Dunand, 2018)



**Figura 1.1** Número de artículos revisados por pares publicados al año desde el año 2000 (Scotti y Dunand, 2018).

En los aproximadamente 900 artículos publicados desde el año 2000, solo hay 8 artículos en los que se haya usado como partículas al níquel, y en todos esos artículos el medio usado para la fabricación fue el agua.

Que no haya ningún artículo en el que se use el método de la solidificación direccional usando como medio al canfeno nos motiva para estudiar como se comportaría el óxido de níquel mediante el método de solidificación direccional usando como medio líquido al canfeno.

Por lo tanto, el objetivo de este trabajo fin de grado será la sinterización de muestras de níquel, fabricadas mediante el método de solidificación direccional, usando como medio al canfeno a partir de una mezcla de

óxido de níquel, canfeno, un aglutinante y un dispersante en ciertas proporciones para obtener muestras de muy alta porosidad.

Se estudió el comportamiento para distintas cantidades de dispersante y se sacó como conclusión que había que lograr una suspensión coloidal lo más homogénea y estable posible para no tener problemas de sedimentación que alteren la homogeneidad de las muestras en verde.

Durante la sinterización se observó que cualquier defecto que pudiera tener la muestra en verde influye mucho en las grietas que se forman durante el proceso de sinterización y reducción.

Finalizando el estudio de este trabajo se encontró que el polvo nanométrico de óxido de níquel utilizado se encontraba contaminado con un 50% en volumen de cloruro de sodio, lo que ha alterado la mayoría de los resultados ya que aunque se creía que se estaba trabajando con un 10% en volumen de óxido de níquel en realidad se estaba trabajando con un 5%.

## 1.2 Estado del arte

### 1.2.1 Freeze Casting

El primer caso señalado de freeze casting lo llevaron a cabo Maxwell; Gurnick y Francisco (1954) para fabricar álabes de turbocompresores de óxido de aluminio, molibdeno y carburo de titanio. Maxwell; Gurnick y Francisco (1954) usaron una solución acuosa mezclada con almidón que mezclaron con los diferentes polvos metálicos. Después de que el polvo absorbiera al líquido seguían mezclando más en un vibrador a una frecuencia de 60 ciclos por minutos y a una amplitud variable.

Para Maxwell; Gurnick y Francisco (1954) la vibración era esencial porque sin ella no conseguían que las partículas fluyeran.

También se dieron cuenta de que necesitaban un aglutinante para que las muestras en verde tuvieran suficiente consistencia y secaran bien al vacío. Por ello eligieron al almidón como aglutinante.

Tras este primer proceso Maxwell; Gurnick y Francisco (1954) sometían a las muestras a un proceso para quitarles el aire acumulado en el interior de ellas.

Después vertían la mezcla en un molde con la forma del álabes, Maxwell; Gurnick y Francisco (1954) usaban la vibración del molde para ayudar a las partículas a fluir hacia él.

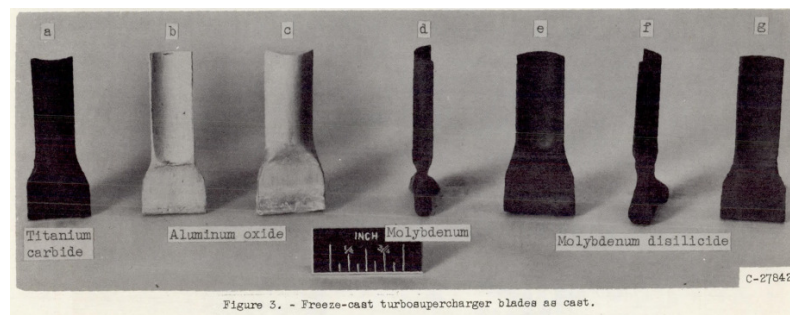
Posteriormente congelaban las muestras entre 5 y 10 minutos a  $-40^{\circ}\text{F}$ .

Para Maxwell; Gurnick y Francisco (1954) la parte más complicada fue el separar las muestras del molde que ellos solucionaron añadiendo un poco de talco en la superficie del molde.

Tras sacarlas del molde las muestras eran introducidas en una cámara de vacío durante 2 horas.

Una vez secadas las sinterizaban en un horno.

Sin embargo el objetivo de su trabajo no era el de obtener piezas porosas.

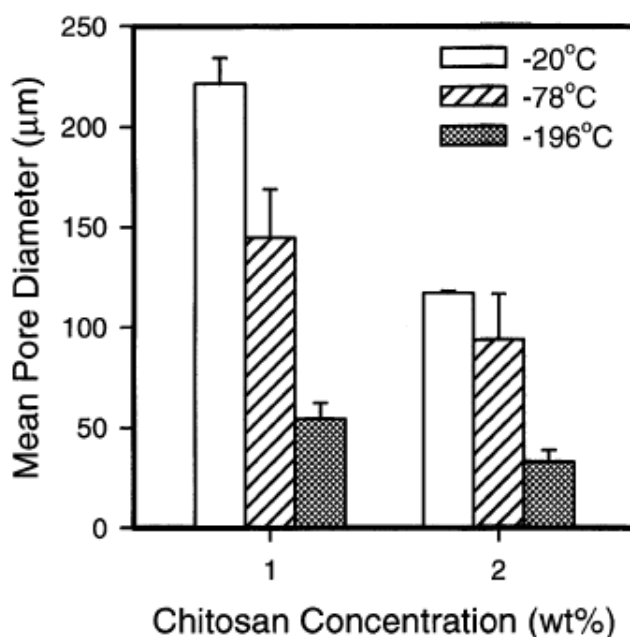


**Figura 1.2** Álabes de turbocompresor obtenidos mediante el método de freeze-casting (Maxwell; Gurnick y Francisco, 1954).

El método de Maxwell; Gurnick y Francisco (1954) cayó en el olvido y no fue hasta principios del siglo 21 cuando los ingenieros de materiales se dieron cuenta que el método del "Freeze-casting" provocaba que las partículas de material formaran paredes alrededor de poros alargados y alineados al solidificar direccionalmente una suspensión de partículas y un medio que en estos primeros inicios solía ser agua.

Madihally y Matthew (1999) obtuvieron estructuras porosas de quitosano usando la técnica de la solidificación direccional. Madihally y Matthew (1999) se dieron cuenta de que la temperatura a la que

enfriaban la muestra y la concentración de quitosano influían en el tamaño de poro que obtenían, por lo que Madihally y Matthew (1999) fueron los primeros que descubrieron dos parámetros que influyen en la microestructura obtenida.



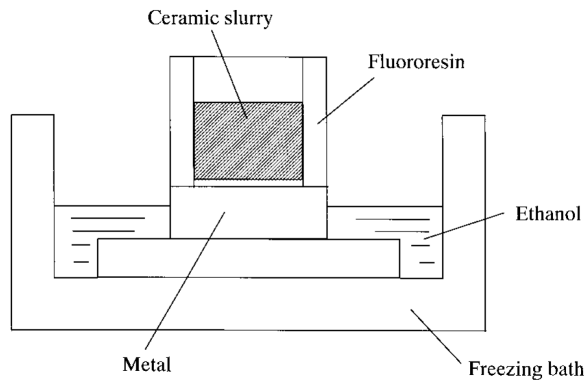
**Figura 1.3** Efectos de la temperatura de enfriamiento y de la concentración de quitosano en el diámetro de los poros (Madihally y Matthew, 1999).

Por lo tanto, Madihally y Matthew (1999) empiezan a sentar las bases para la fabricación de estructuras de material porosas.

Schoof et al. (2000) empiezan a utilizar un gradiente de temperatura en el método de freeze-casting para obtener una solidificación unidireccional. Emplearon una suspensión del 1.8% en peso de colágeno, agua y HCl. A esa suspensión le añadieron ácido acético y etanol para favorecer el crecimiento de poros de estructura dendrítica. Schoof et al. (2000) demostraron que variando la concentración de etanol y de ácido acético podían conseguir un tamaño de poro distinto.

Fukasawa et al. (2001) van un paso más allá y empiezan a fabricar estructuras porosas cerámicas con microestructuras más complejas, fabrican suspensiones de polvo de alúmina con una proporción en volumen de entre el 33.3 y el 40.0%.

Fukasawa et al. (2001) introducían la suspensión cerámica en un molde de fluororesina que a su vez tenía una base de un metal con una alta conductividad térmica, la base se encontraba en contacto con un baño de etanol a una temperatura de -50°C, como se observa en la figura 1.4.



**Figura 1.4** Esquemático del proceso de enfriamiento usado por (Fukasawa et al., 2001).

Tras desmoldar la muestra en verde, la sometían a un proceso de secado al vacío para que sublimara el agua y posteriormente la sinterizaban en un horno entre 1400 y 1550°C al aire.

La técnica de fabricación de Fukasawa et al. (2001) era ventajosa porque es aplicable a otros materiales y no es perjudicial para el medio ambiente.

#### Primer uso del canfeno como medio de la suspensión

En el año 2004 se puede encontrar el primer artículo en donde se usa un compuesto sublimable (en este caso el canfeno) como medio de la suspensión en el método de la solidificación direccional para materiales cerámicos, en este caso las ventajas del uso de canfeno como medio líquido es que a temperatura ambiente es un compuesto sólido, funde a baja temperatura (44°C - 48°C) y se elimina al aire a temperatura ambiente sublimando bastante rápido.

Hasta el año 2004 el medio más usado era el agua, la complejidad de usar agua como medio en la solidificación direccional reside en el especial esfuerzo que hay que realizar para mantener la muestra a temperaturas bajo cero y posteriormente hay que someterla a un proceso lento de sublimación a temperaturas bajo cero.

En este artículo de Araki y Halloran (2005) se dan varias características que tiene que cumplir el medio para que se pueda usar en el método de la solidificación direccional, las características son las siguientes:

1. Temperatura de solidificación apropiada. Debe ser superior a la temperatura ambiente pero no demasiado alta.
2. Su viscosidad debe ser parecida a la del agua.
3. Debe haber pocos cambios de volumen al solidificar para evitar problemas asociados con el cambio de volumen durante la solidificación.
4. Tiene que tener una presión de vapor alta en estado sólido
5. El medio tiene que ser seguro y barato

El canfeno que tiene un punto de fusión de 44-48°C, una viscosidad líquida muy baja de  $1.4 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  a 47°C y una reducción de volumen del 3.1 % durante la solidificación. El canfeno sólido tiene una presión de vapor de 1.3 kPa que es lo suficientemente alta para que sublime a temperatura ambiente y sin ayuda externa. También es un componente muy seguro y barato.

Por todas estas razones Araki y Halloran (2005) deciden usar el canfeno como medio para sus ensayos de solidificación direccional.

#### Resultados obtenidos en los últimos años

Sepúlveda; Plunk y Dunand (2015) logra fabricar estructuras con un 83 % de porosidad mediante el método del freeze-casting usando nanopartículas de hematita en canfeno líquido.

En el trabajo de Sepúlveda; Plunk y Dunand (2015) se demostró que la velocidad a la que se solidifica la muestra influye en el tamaño de poro y también influye en si es interconectado o alargado. A velocidades de solidificación altas se obtienen poros interconectados mientras que a velocidades de solidificación bajas el poro es altamente alargado y sigue la dirección del gradiente de temperatura (Figura 1.5).



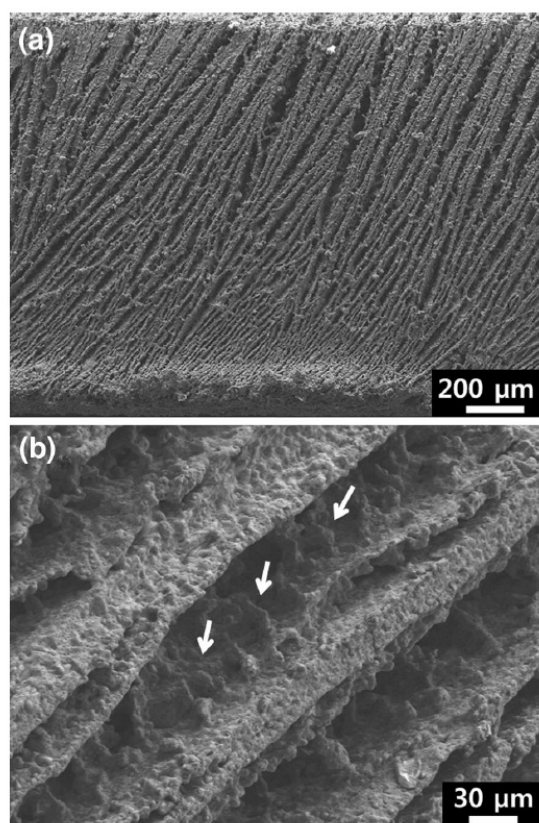
Solidification temperature (°C)	30	35	40	42.5
$\Delta V/V$ (%)	67	67	71	69
Wall density (g/cm <sup>3</sup> )	5.12	5.13	5.12	5.17
Porosity (%): close/open	2.3/81.6	2.1/81.2	2.3/80.5	1.3/81.4
Pore diameter (μm)	20 ± 7	26 ± 9	35 ± 9	110 ± 28
Wall thickness (μm)	4 ± 3	7 ± 4	9 ± 5	15 ± 10

**Figura 1.5** Cambio de volumen, densidad de la pared, valores de la porosidad y morfología del poro de muestras de hematita sinterizadas y fabricadas a distintas temperaturas de solidificación (Sepúlveda; Plunk y Dunand, 2015).

En Jo et al. (2016) se demuestra por primera vez que se pueden fabricar espumas de níquel mediante el método de la solidificación direccional usando una suspensión de óxido de níquel y agua para posteriormente someterlo a un ciclo de sinterización y reducción.

El uso de óxido de níquel frente al níquel puro presenta dos ventajas: el óxido de níquel tiene menor densidad (6.7 frente a 8.9 g/cm<sup>3</sup>), haciendo que sea más fácil mantener la suspensión estable. Y se puede usar un polvo de tamaño mucho más pequeño sin que haya oxidación o una rápida reacción con el agua. (Jo et al., 2016).

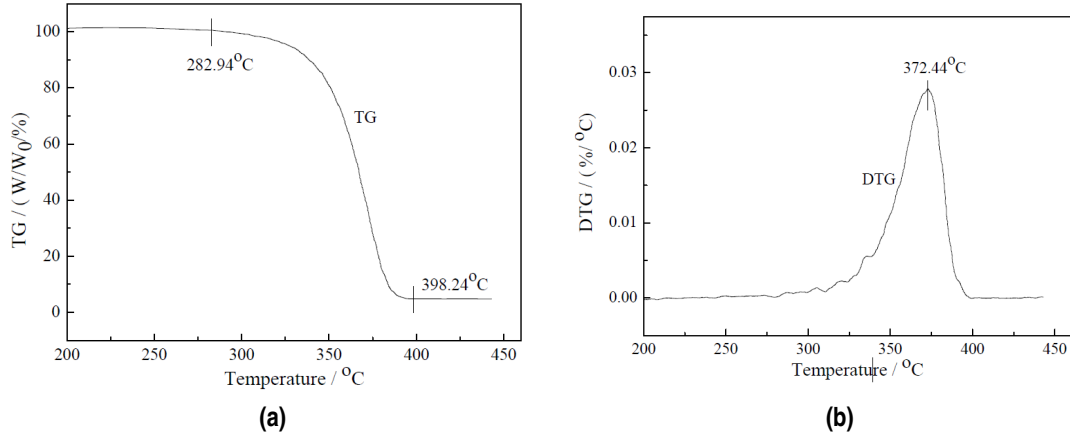
Es preferible el uso de polvos de tamaño nanométrico ya que sedimentan en la mezcla mucho más lentamente, las dendritas tienen más facilidad para empujar al polvo, sinterizan de manera más fácil, se reducen más rápidamente y después de sinterizar crean paredes más densas. (Jo et al., 2016).



**Figura 1.6** Imágenes obtenidas por SEM de una espuma de Ni obtenida mediante solidificación direccional, reducida y sinterizada con una altura de 1.3 mm: (a) morfología típica de macroporos laminares creados por el patrón de crecimiento del hielo durante la congelación y (b) dendritas secundarias creadas en las paredes del Ni (Jo et al., 2016).

### 1.2.2 Descomposición del poliestireno

En (Zeng; Chow y Yao, 2007) se estudia la descomposición del poliestireno en un ambiente de nitrógeno, se encuentra una pérdida de masa en el rango de 282.9°C a 398.2°C. La máxima velocidad de pérdida de masa se produce a 372.4°C tal y como se puede observar en el análisis termogravimétrico realizado en dicho artículo.



**Figura 1.7** TGA y DTG del poliestireno a un ritmo de calentamiento de 5°C/min bajo N<sub>2</sub>: (a) curva TGA, (b) curva DTG (Zeng; Chow y Yao, 2007).

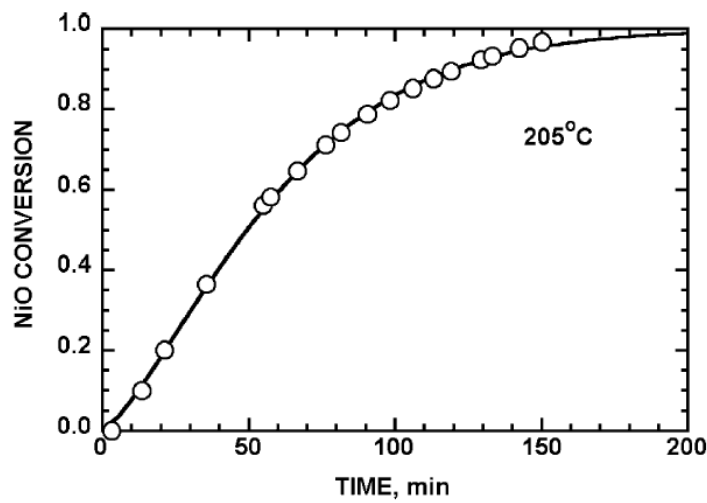
### 1.2.3 Reducción del óxido de níquel

La reducción del óxido de níquel tiene la siguiente reacción química:

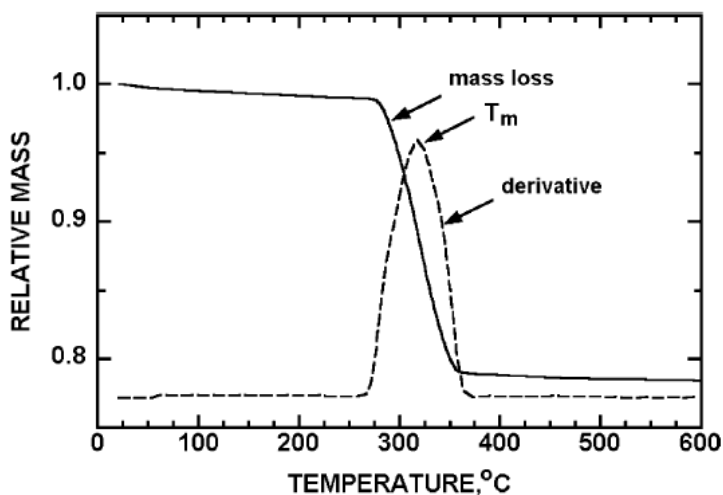


Esta reacción es irreversible, ya que la constante de equilibrio,  $K_p$ , varía entre 1000 y 100 en el rango de temperaturas de 0 a 1000°C. (Richardson; Scates y Twigg, 2003).

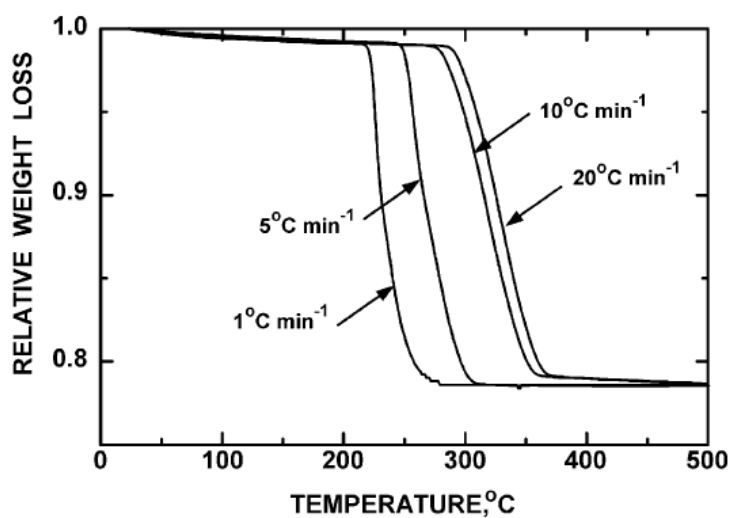
La primera vez que se estudio sistemáticamente la reducción del NiO fue realizada por Benton y Emmett (1924). Estos autores midieron la formación de agua como un indicativo del progreso de la reacción. Se puede observar los resultados de su experimento en la figura 1.8.



**Figura 1.8** Datos obtenidos por Benton y Emmett (1924) en una muestra de 4.8 g de NiO a 205°C.



**Figura 1.9** TGA para la reducción de NiO a  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$  (Richardson; Scates y Twigg, 2003).



**Figura 1.10** Efecto de la velocidad de calentamiento en datos TGA para la reducción de NiO (Richardson; Scates y Twigg, 2003).

Según (Richardson; Scates y Twigg, 2003) después de un pequeño periodo de inducción la cinética de la reacción es de pseudo primer orden hasta niveles de conversión sobre los 0.8, cuando la inaccesibilidad a los cristales de NiO retrasa esta velocidad. Esto se cree que es debido a la dificultad de las moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  de escapar de la superficie de óxido de níquel a través de las capas adyacentes de metal, a pesar de esto la reacción es bastante rápida y se obtiene una reducción completa para una muestra de 4.8 g en 200 minutos como estudiaron Benton y Emmett (1924).

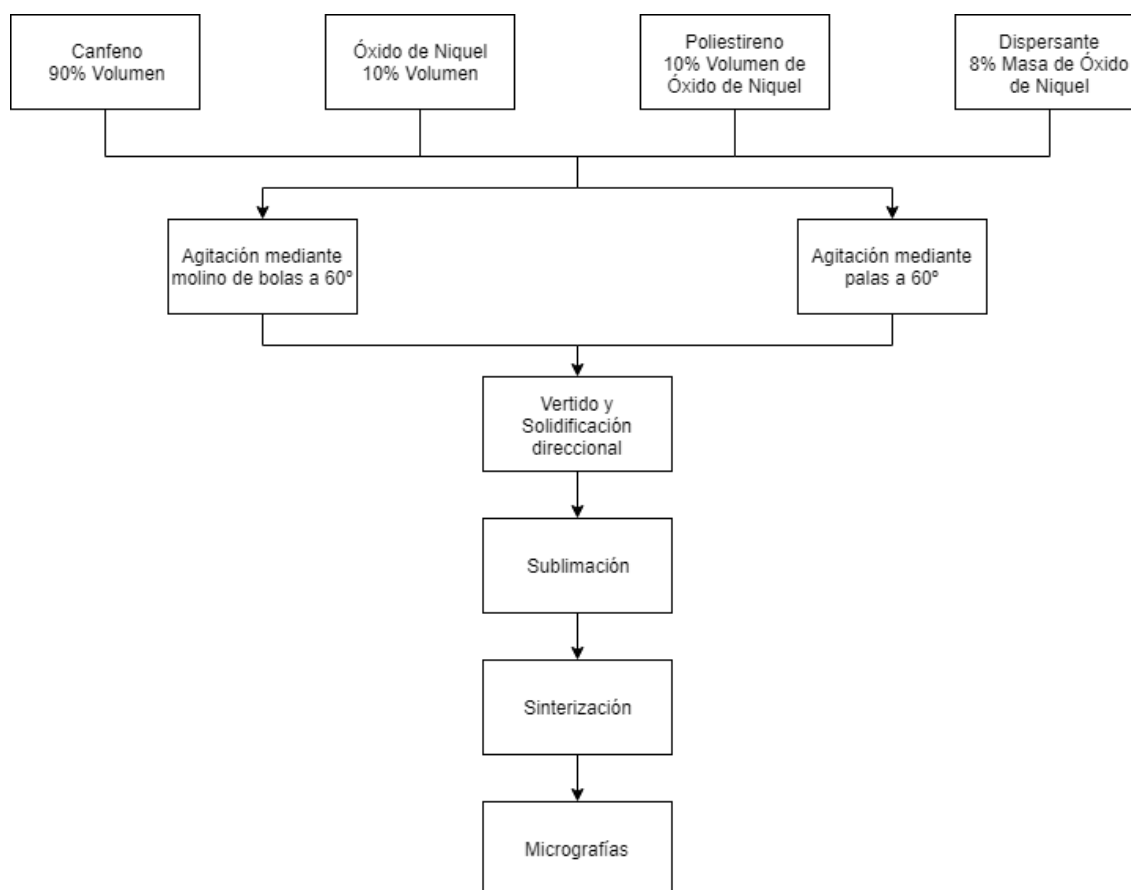


## 2 Metodología

---

En el presente capítulo, se muestra el proceso de fabricación de las muestras de óxido de níquel, el equipo y material utilizado y los distintos pasos que se han seguido para obtener muestras con distinto tamaño de poro.

La metodología que se ha seguido queda recogida en el diagrama de flujo de la figura 2.1.



**Figura 2.1** Diagrama de flujo de la metodología seguida.

**Tabla 2.1** Características generales de fabricación de las muestras.

Muestra	%v NiO	%v PS <sup>1</sup>	%w Dispersante <sup>1</sup>	Agitación	Temperatura final	Reducción <sup>2</sup>
1	7.5	16	10	Molino de bolas	37.5	-
2	7.5	16	10	Molino de bolas	37.5	-
3	7.5	16	10	Molino de bolas	37.5	-
4	7.5	16	10	Molino de bolas	39.5	-
5	8	14	10	Molino de bolas	39.5	A la vez
6	8	14	10	Molino de bolas	39.5	No
7	10	10	4	Molino de bolas	39.5	A la vez
8	10	10	4	Molino de bolas	35	-
9	10	10	4	Molino de bolas	35	No
10	10	10	4	Molino de bolas	35	No
11	10	10	4	Molino de bolas	38	No
12	10	10	4	Palas	38	No
13	10	10	4	Palas	35	A la vez
14	10	10	4	Palas	30	A la vez
15	10	10	4	Agitador magnético	38	A la vez
16	10	10	4	Molino de bolas	38	-
17	10	10	8	Molino de bolas	38	A la vez
18	10	10	8	Molino de bolas	38	A la vez
19	10	10	8	Molino de bolas	25	A la vez
20	10	10	8	Molino de bolas	30	A la vez
21	10	10	8	Molino de bolas	35	A la vez

<sup>1</sup> Los porcentajes en volumen y en peso de poliestireno y dispersante respectivamente son respecto al polvo de NiO.

<sup>2</sup> Todas las muestras fueron sinterizadas.

En la tabla 2.1 quedan recogidos los porcentajes de cada componente usados en cada una de las muestras, el método de agitación empleado, la temperatura final de la incubadora y si se redujeron y sinterizaron a la vez o solamente fueron sinterizadas al aire.

Como se puede observar en la figura 2.1, la metodología final seguida fue la siguiente:

Primero se mezclan en un frasco de plástico o de vidrio los siguientes componentes: un 90 % en volumen de canfeno, un 10 % en volumen de óxido de níquel, un 10 % en volumen de óxido de níquel de poliestireno y un 8 % en masa de óxido de níquel de dispersante. Se realizaron distintas pruebas de mezclas para observar si el orden influía en los resultados.

Posteriormente se agita la suspensión en molino de bolas o mediante palas, una vez que la suspensión se encuentra lo más homogénea posible se procede a su vertido en un molde que se encuentra precalentado dentro de la incubadora a una temperatura de 60°C y se programa un ciclo de enfriamiento.

Una vez terminado el ciclo de enfriamiento, se desmolda y se deja sublimar al aire o con la ayuda de una liofilizadora. Cuando se ha sublimado todo el canfeno se puede proceder a su sinterización y reducción. Una vez terminado el proceso de sinterización y reducción se procede a caracterizar la microestructura mediante la toma de imágenes con un microscopio óptico metalográfico.

## 2.1 Equipos utilizados

A continuación se nombran todos los equipos utilizados durante la realización del presente trabajo.

- **Agitador magnético con placa calefactora IKAMAG RCT (Figura 2.2):** Se trata de un equipo cuya función es calentar a la temperatura indicada y en caso de que sea necesario es capaz de hacer girar una barra magnética situada dentro de un recipiente para provocar una agitación.



**Figura 2.2** Agitador magnético con placa calefactora IKAMAG RCT.

- **Incubadora de laboratorio INCU-Line IL 68R (Figura 2.3):** Este equipo permite trabajar con temperaturas de hasta 70°C, dispone de una interfaz RS232C permitiendo la programación de hasta 6 tramos en los que se le puede indicar cuanto tiempo y a cuanta temperatura debe de estar.



**Figura 2.3** Incubadora de laboratorio INCU-Line IL 68R.

- **Calibre digital (Figura 2.4):** El calibre utilizado presenta una resolución de 0.01 mm y un rango de medidas de 0 a 150 mm. Puede medir diámetros externos e internos, puede medir en pulgadas o en

centímetros y también dispone de una varilla de profundidad rectangular.



Figura 2.4 Calibre Mitutoyo.

- **Baño de ultrasonidos USC-TH de VWR (Figura 2.5):** Fabricado en acero inoxidable, este equipo dispone de un termostato ajustable hasta 80°C. A parte de su función limpiadora, se ha usado para mantener las muestras calientes y en una primera fase se agitaban dentro de él.

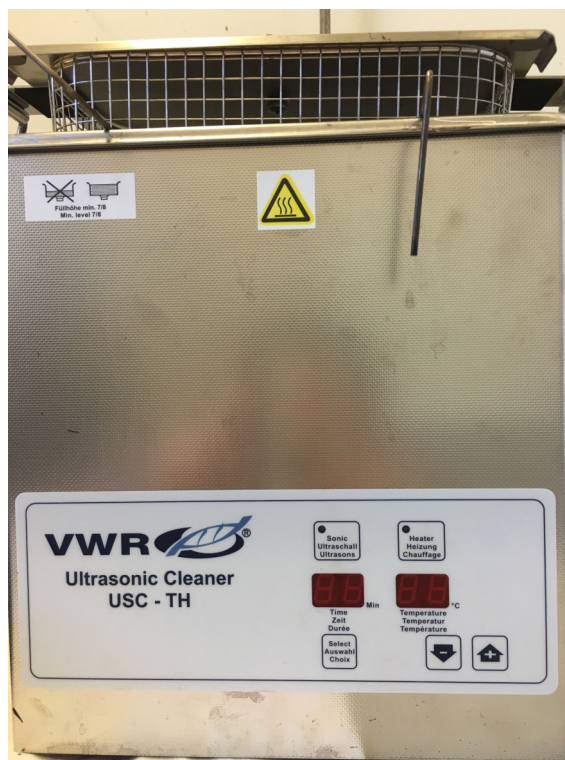


Figura 2.5 Baño de ultrasonidos USC-TH de VWR.

- **Balanza de precisión Ohaus AV212 (Figura 2.6):** Esta balanza de precisión puede medir en un rango de 0 a 100 mg con una resolución de 0.1 mg y una precisión de  $\pm 1.5\%$ .





**Figura 2.6** Balanza de precisión Ohaus AV212.

- **Baño con termostato de inmersión DIGITERM 200 (Figura 2.7):** Dispone de una bomba de circulación. Resolución en el display de 0.1°C. Mediante un sistema de tubos de PVC se conecta a la base de cobre del molde y se ha utilizado para ayudar a extraer el calor de la mezcla y conseguir una solidificación lo más direccional posible.



**Figura 2.7** Baño con termostato de inmersión DIGITERM 200:.

- **Termómetro de cuatro canales con almacenamiento de datos HH-521BT (Figura 2.8):** Dispone de la posibilidad de elegir entre diferentes tipos de termopares K, J, T, N, E, R and S. Puede almacenar hasta 32000 puntos por canal. Funciona mediante cuatro pilas AAA.



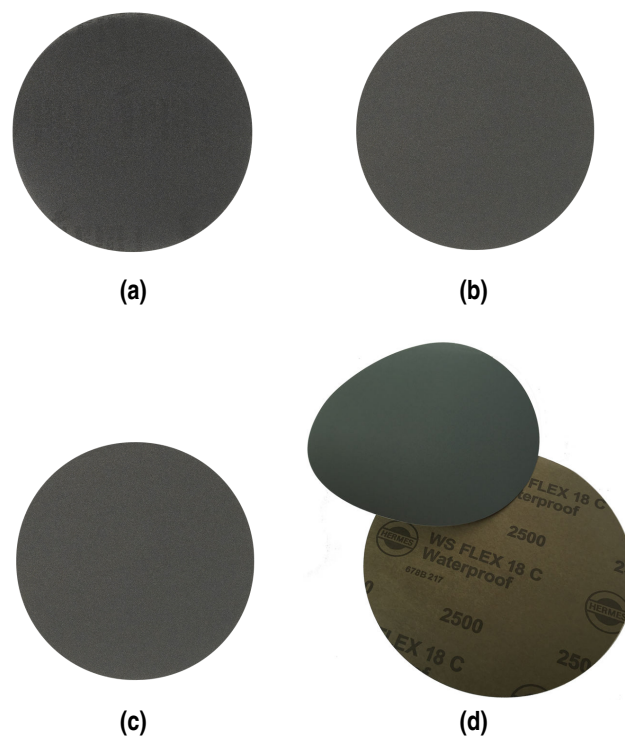
**Figura 2.8** Termómetro de cuatro canales con almacenamiento de datos HH-521BT.

- **Esmeriladora Knuth-Rotor 2 y 3 de Struers (Figura 2.9):** Se usa este equipo para someter a la probeta a un proceso de desbaste en cuatro pasos. Posee refrigeración por agua y una velocidad de giro constante. En cada esmeriladora se puede colocar dos paños de desbaste.



**Figura 2.9** Esmeriladora Knuth-Rotor 2 (Izquierda) y Knuth-Rotor 3 (Derecha).

- **Discos de esmerilado (Figura 2.10):** Se han usado cuatro discos de distinto tamaño de grano empezando por el de #320 que tiene un tamaño de grano de  $46.2 \mu m$ , siguiendo por el de #500 con un tamaño de grano de  $30.2 \mu m$ , el siguiente con un tamaño de grano de #1000 que corresponde a  $18.3 \mu m$  y para acabar con el de #2500 con un tamaño de grano de  $8.4 \mu m$ .



**Figura 2.10** Discos de esmerilado: (a) Disco de esmerilado de tamaño de grano #320, (b) Disco de esmerilado de tamaño de grano #500, (c) Disco de esmerilado de tamaño de grano #1000, (d) Disco de esmerilado de tamaño de grano #2500.

- **Pulidora de disco Struers Labopol-6 (Figura 2.11):** Se utiliza para dejar las probetas con un pulido tipo espejo mediante el uso de un disco Microcloth PSA de 8 pulgadas y el uso de alúmina de un micrómetro. Dispone de velocidad de giro variable entre 120 y 1200 rpm.



**Figura 2.11** Pulidora de disco Struers Labopol-6.

- **Paño de pulido Microcloth PSA de 8 pulgadas (Figura 2.12):** Es un paño versátil hecho de rayón, se suele usar en las fases finales de pulido en multitud de materiales.



**Figura 2.12** Paño de pulido Microcloth PSA de 8 pulgadas.

- **Microscopio óptico metalográfico Nikon MA100N (Figura 2.13):** Dispone de iluminación de alta intensidad mediante diodos LED. Estos diodos consumen un tercio de la electricidad y duran sobre treinta veces más que una iluminación halógena convencional. Dispone de los siguientes aumentos (x5, x10, x20, x50, x100). Lleva acoplada una cámara digital DS-FI3 para poder adquirir las imágenes en un ordenador.



**Figura 2.13** Microscopio invertido Nikon MA100N.

- **Horno tipo mufla Carbolite (Figura 2.14):** Dispone de un panel de programación de temperatura, mantiene la temperatura programada constante en su interior. Controla la temperatura mediante un PID, posee una alta capacidad de calentamiento, si se abre la puerta hay que tener cuidado porque se pueden producir temperaturas más altas que las programadas.



**Figura 2.14** Horno tipo mufla Carbolite.



- **Horno tubular Thermolyne 21100 (Figura 2.15):** Permite una temperatura hasta los 1200 grados centígrados. Se le puede programar rampas y tramos de temperatura constante. Puede funcionar tanto al aire como con un sistema de entrada de gases.



Figura 2.15 Horno tubular Thermolyne 21100.

- **Agitador IKA Eurostar digital (Figura 2.16):** Se usa para agitar las mezclas e intentar conseguir una suspensión homogénea. Velocidad ajustable entre 50 y 2000 rpm. Dispone de un display LCD que muestra la velocidad de giro.



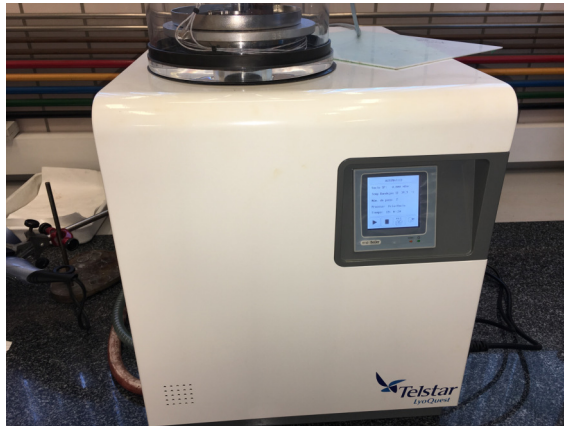
Figura 2.16 Agitador IKA Eurostar digital.

- **Máquina de corte de precisión Struers SECOTOM-10 (Figura 2.17):** Esta máquina de corte de precisión permite el uso de discos de 75 a 200 mm. Se puede ajustar la altura del disco en un rango de 40 mm. Dispone de un joystick que permite posicionar la muestra de manera rápida y precisa para el corte. Se le puede asignar una velocidad de avance en un rango de 0.005 hasta 3 mm/s y una velocidad de giro entre 300 y 5000 rpm en incrementos de 100 rpm, lo que permite cortar hasta las muestras más delicadas.



**Figura 2.17** Máquina de corte de precisión Struers SECOTOM-10.

- **Liofilizadora Telstar Lyoquest (Figuras 2.18 y 2.19):** Permite conseguir unas condiciones de frío y vacío que favorecen la sublimación del canfeno. Se le puede programar ciclos de frío más vacío, vacío y calefacción de las bandejas. Funciona mediante la ayuda de una bomba de vacío.



**Figura 2.18** Liofilizadora Telstar Lyoquest.



**Figura 2.19** Cámara de muestras de la Liofilizadora Telstar Lyoquest.

## 2.2 Preparación de la mezcla

Para la preparación de la mezcla se dispone de las materias primas indicadas en la tabla 2.2.

**Tabla 2.2** Compuestos utilizados.

Compuesto	Proveedor	Densidad ( $g/cm^3$ )
Canfeno - 95 %	Sigma Aldrich	0.85
NiO - 99.6 % <sup>†</sup>	GNM-Getnanomaterials-Part Of Oocap	6.67
Poliestireno	Sigma Aldrich	1.05
ZEPHYRM PD-1000-LQ-(AP)	Croda Inc.	0.9

<sup>†</sup> El polvo de NiO se encontraba contaminado con un 50 % en volumen de cloruro de sodio.

Se dispone de un molde cilíndrico de 30 centímetros de diámetro fabricado en teflón (Ayerbe, 2014) al que se le puede regular la altura cuando se coloca sobre la base de cobre.

Como el objetivo del presente trabajo es obtener muestras muy porosas, se empleó un 10 % en volumen de NiO en la mayoría de las muestras, que en realidad era un 5 % en volumen de NiO debido a la contaminación de cloruro de sodio.

Los pasos a seguir para la preparación de la mezcla son los siguientes:

1. Mezclar el canfeno y el dispersante y dejar en agitación durante una hora
2. Añadir el polvo de óxido de níquel y dejar en agitación durante ocho horas
3. Añadir el poliestireno a la mezcla y dejar en agitación durante cuatro horas

Este procedimiento se siguió para las seis últimas muestras. Para las anteriores primero se disolvía el poliestireno en el canfeno y posteriormente se introducía el resto de los compuestos y se dejaba agitando tres horas.

### 2.2.1 Agitación mediante molino de bolas en baño de ultrasonidos (Figura 2.20)

Las primeras 11 muestras fueron agitadas mediante el agitador IKA Eurostar digital de la figura 2.16, las mezclas preparadas se introdujeron en un frasco de plástico junto a bolas de molino de acero. El frasco de plástico se agitó dentro de un baño de ultrasonidos USC-TH de VWR de la figura 2.5 para mantener una temperatura de 60 grados centígrados durante todo el proceso de agitación. En un primer paso se disolvía el canfeno con el poliestireno, este proceso tarda aproximadamente una hora, en un segundo paso se añadían el resto de los componentes y se dejaba en agitación entre una hora y media y tres horas.



**Figura 2.20** Método de agitación en molino de bolas.

### 2.2.2 Agitación mediante palas (Figura 2.21)

Las muestras 12, 13, 14 fueron agitadas mediante palas, se encontró que Jo et al. (2016) habían dispersado la mezcla usando un método de agitación mecánica y sonicación, posteriormente habían solidificado mediante el método de la solidificación direccional, así que se decidió probar los efectos que tenían la agitación mediante palas en las muestras realizadas. La muestra 12 se agitó a 200 rpm y la muestra 13 y 14 a 700 rpm.



**Figura 2.21** Método de agitación mediante palas.

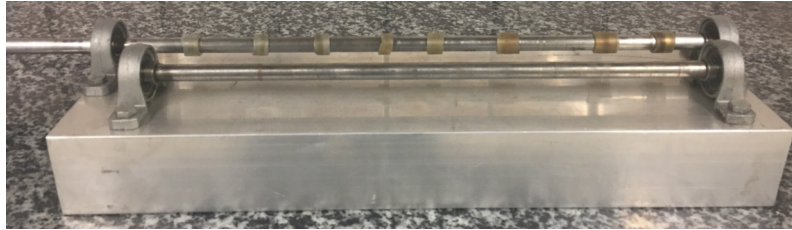


La muestra 15 se agitó con una barra magnética sobre el agitador IKAMAG RCT de la figura 2.2, sin dejar que se formara un vórtice muy grande.

### 2.2.3 Agitación mediante molino de bolas en rodillos (Figura 2.22)

Para las muestras 16, 17, 18, 19, 20 y 21 se empleó un sistema de rodillos con el fin de poder agitar varias muestras de manera simultánea 2.22.

Las muestras se introducen en un bote de vidrio con la mitad de su volumen de mezcla de bolas de molino de acero, para que funcione como un molino de bolas. Este bote a su vez se introduce dentro de un cilindro de cobre que se acolcha en su interior con una esponja de poliuretano para reducir el impacto que se produce en el vidrio del bote.



**Figura 2.22** Método de agitación mediante rodillos.

En las demás muestras se empleó como medio de agitación el molino de bolas.

## 2.3 Preparación y vertido en el molde

Se dispone de una base de cobre perforada para que pueda circular un flujo de agua por su interior y ayude a extraer el calor de la mezcla y favorecer su solidificación direccional (Figura 2.23 (a)).



**Figura 2.23** Bases de cobre: (a) con tuberías de refrigeración, (b) sin tuberías de refrigeración.

Sobre esta base de cobre se coloca una capa de papel de aluminio para favorecer que la mezcla se despegue posteriormente. También se le coloca una cinta de teflón para ayudar a que no haya fugas una vez se vierta la mezcla en el molde.

Una vez se tiene preparada la base, se colocan las dos mitades del molde a una altura fija y se cierran mediante una abrazadera de tornillo para tubo (Figura 2.24 (b)).

Se espera obtener una pieza tras el desmolde cuyas dimensiones finales sean aproximadamente el diámetro del molde, que es de 30 centímetros, y cuya altura sea la que se fijó, que de media fue 15 centímetros.



**Figura 2.24** (a) molde y (b) abrazadera ajustable.

Cuando se tiene todo montado se prepara la distancia a la que van a estar los termopares que van a medir la temperatura de la mezcla durante todo el proceso de solidificación, los termopares se colocaron equiespaciados entre ellos y el primer termopar siempre tocó la base de cobre.

Se programa la incubadora para que baje a tramos constantes, el programa que se utilizó fue un programa en el que cada treinta minutos se bajaba la temperatura en cinco grados centígrados.

Una vez que la mezcla se ha agitado durante los tiempos indicados en el apartado anterior se vierte en el molde cilíndrico de teflón que se encuentra dentro de la incubadora a 60°C. Se empieza a grabar la temperatura con el termómetro de adquisición de datos de la figura 2.8 y una vez que la mezcla se ha atemperado se activa el programa que hace que la incubadora vaya bajando progresivamente hasta la temperatura deseada.

Acto seguido se activa la circulación de agua que se encontraba ya precalentada a la temperatura deseada, la muestra se deja dentro de la incubadora hasta que termine el programa (Figura 2.25).



**Figura 2.25** Ejemplo de muestra dentro de la incubadora con los termopares colocados.

## 2.4 Desmolde de la muestra y sublimación del canfeno

Una vez que se termina el programa en la incubadora se introduce el molde en el congelador a -20°C durante media hora para dotar de consistencia a la muestra y favorecer su manipulación.

En algunas muestras se notó que se adhería a la capa de aluminio colocada previamente y fue necesario aplicar un poco de calor externo para despegarla sin deformar la muestra.

Una vez que la muestra se encuentra perfectamente desmoldada, se pesa en la balanza de la figura 2.6 y se mide con el calibre de la figura 2.4.

Tras tener anotados todos los datos necesarios para su posterior análisis se procede a dejar la muestra sublimando el canfeno.

A las primeras 12 muestras se les ayudó a sublimar con la liofilizadora Telstar Lyoquest de la figura 2.18 con un programa de 3 horas de congelación y 18 horas de frío y vacío como empezó a usar Calderón (2017) pero se observó que era necesario un mantenimiento muy exhaustivo puesto que la bomba de vacío se atascaba con facilidad al estar la liofilizadora pensada para trabajar con agua y no con canfeno, por lo que a partir de la muestra 12 las demás muestras se dejaron sublimar al aire con ayuda de un ventilador.

Las muestras tuvieron un seguimiento de peso y se dejaron al aire hasta que expulsaban casi todo el canfeno. Este proceso ya había sido estudiado, Ayerbe (2014) determinó que las muestras tardaban entre 48 y 72 horas en perder todo el canfeno, esto coincide con la experiencia obtenida en este trabajo.

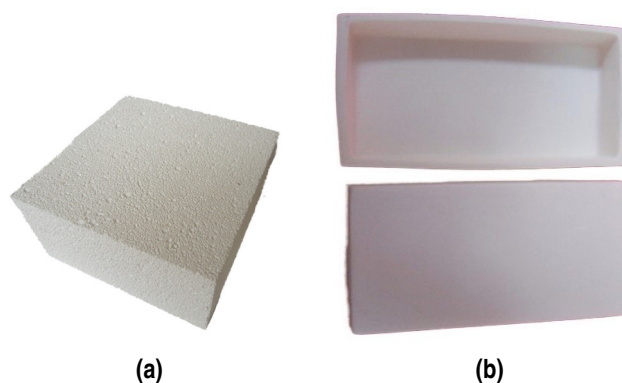
## 2.5 Reducción y sinterización

Una vez que la muestra ha perdido casi el 100% del canfeno que contenía se anota el peso final al que se mantiene constante y se vuelve a medir con el calibre, para poder analizar las contracciones de volumen que se producen durante la sublimación del canfeno.



**Figura 2.26** Ejemplo de muestra tras sublimar el canfeno.

Las muestras sin canfeno se colocaban sobre un crisol de alúmina poroso, que posteriormente se cambió a un crisol liso (Figura 2.27).



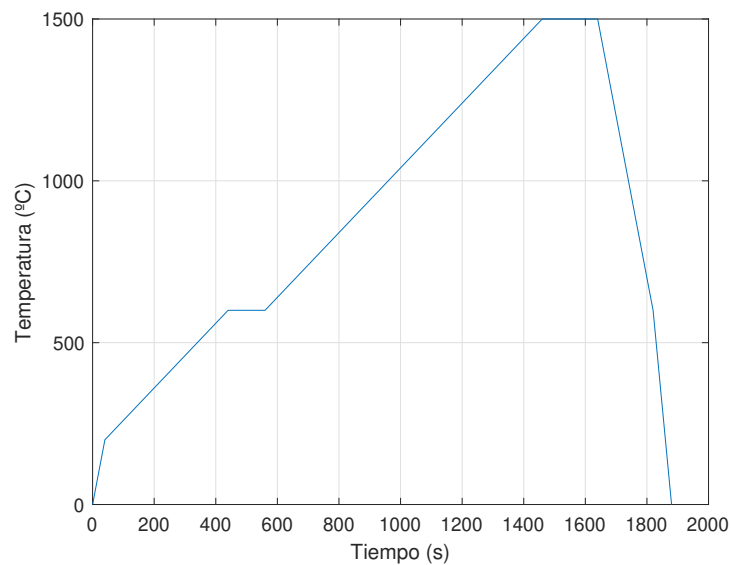
**Figura 2.27** Crisoles de alúmina: (a) crisol de alúmina poroso, (b) crisol de alúmina liso.

Una vez la muestra se encuentra sobre el crisol, se introduce en el horno tubular y se coloca lo más centrada posible.

### 2.5.1 Muestras sólo sinterizadas

Ciertas muestras fueron sólo sinterizadas para poder observar el tamaño de poro que se estaba obteniendo y si se estaba consiguiendo una solidificación direccional, y no se sometieron a un ciclo de reducción.

Estas muestras simplemente se introducen dentro del horno tubular Carbolyte de la figura 2.15 y se les somete a un programa de sinterización que consiste en una rampa de 5°C cada minuto hasta 200°C y posteriormente una rampa de 1°C minuto hasta 600°C, se mantiene durante 2 horas a 600°C para que expulse los orgánicos lentamente y posteriormente se calienta hasta la temperatura de sinterización deseada con una rampa de 1°C minuto y se mantiene a esa temperatura durante 3 horas, tras esto se deja al horno enfriar libremente, este ciclo se puede observar en la figura 2.28.



**Figura 2.28** Ciclo de sinterización al aire a 1500°C.



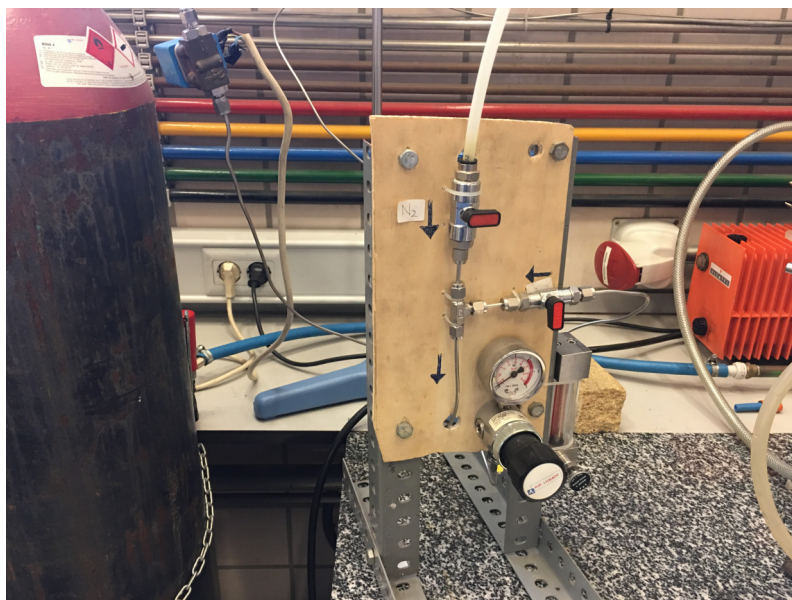
**Figura 2.29** Ejemplo de muestra sinterizando al aire.



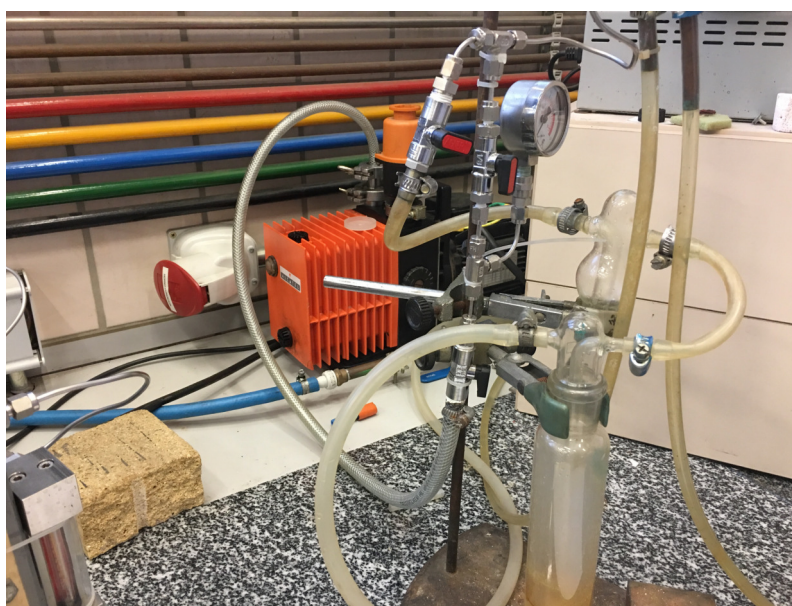
### 2.5.2 Muestras reducidas y sinterizadas a la vez

Las muestras que fueron reducidas y sinterizadas en el mismo ciclo se introducían en el horno, el horno se sellaba mediante una junta tórica que disponía de una entrada de gases.

Las primeras muestras se sometían a vacío mientras se encontraban en la fase de quema de orgánicos y una vez se terminaba el ciclo de quemado de orgánicos se introducía noxal para empezar a reducir la pieza mediante el sistema de válvulas que disponía el horno y se puede observar en la figura 2.30



(a)



(b)

**Figura 2.30** Sistema de circulación de gases en el horno: (a) Control de entrada de  $N_2$  y Noxal, (b) Control de la circulación hacia la calle o hacia la bomba de vacío.

Como se puede observar en la figura 2.30 (a) el sistema dispone de una entrada para nitrógeno y otra para Noxal controladas por dos válvulas, a la entrada se dispone de un manómetro para controlar la presión en ese punto, puesto que por seguridad no debe ser superior a 1 bar. También se observa como se dispone de un rotámetro para poder regular el caudal del gas que circula por el sistema.

En la figura 2.30 (b) se observa una válvula que permite al sistema expulsar los gases a la calle y otra válvula que permite purgar el sistema mediante una bomba de vacío. También se observa como se dispone de una trampa de frío que contiene glicerol para concentrar ahí los orgánicos quemados durante el proceso de quema de orgánicos y también se dispone de otra trampa que está vacía en caso de que se produzca vacío al enfriarse el horno y el glicerol retorne por el sistema.

La botella de noxal dispone de una electroválvula que regula el flujo de noxal y aporta seguridad al sistema, ya que el noxal, al contener un 10% de hidrógeno, es un gas extremadamente inflamable.

Las muestras fueron sinterizadas y reducidas de la siguiente manera:

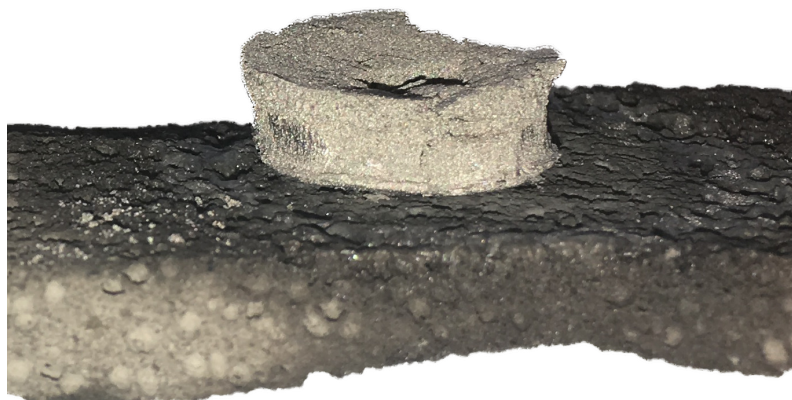
Antes de nada se hace una purga al horno abriendo la válvula de noxal, se deja que suba la presión en el manómetro que se encuentra a la salida del horno hasta que llega a medio bar, una vez que se llega a medio bar de presión, se cierra la válvula de noxal y se abre la válvula de la bomba de vacío hasta que se produce el vacío en el manómetro que se encuentra a la entrada de los gases.

Una vez que el vacío se ha producido, se cierra la válvula de la bomba de vacío y se abre la de nitrógeno para que rompa el vacío, cuando el manómetro de la salida del horno marca medio bar, se abre la válvula que da a la calle y se deja funcionando.

Cuando se ha terminado el proceso de quema de orgánicos, se cierra la válvula de la calle y la de nitrógeno y se abre la de la bomba de vacío, esto se hace para asegurar que no pueda quedar algún resto de oxígeno dentro del horno y como se está trabajando a altas temperaturas y se va a introducir noxal, hay que tener cierta seguridad.

Una vez que se vuelve a producir el vacío, se cierra la válvula de la bomba de vacío y se abre la del noxal hasta que se vuelve a romper el vacío. Una vez se ha roto el vacío se vuelve a abrir la válvula que da a la calle y se deja funcionando hasta que termina el ciclo de reducción.

Una vez que el horno se ha enfriado se procede a extraer la pieza.



**Figura 2.31** Pieza tras ciclo de reducción-sinterización sobre crisol de alúmina porosa.

El ciclo seguido en las muestras sinterizadas y reducidas es el siguiente, se calienta el horno hasta 200°C con una rampa de 5°C/min, posteriormente se calienta hasta 600°C con una rampa de 1°C/min y se mantiene a 600°C durante 2 horas para que se terminen de expulsar todos los orgánicos. Todo este proceso se hace bajo atmósfera de nitrógeno.

Una vez han pasado las 2 horas se hace el cambio al noxal y se calienta a 1°C/min hasta 1100°C y se mantiene a dicha temperatura durante 3 horas para que se produzca la sinterización. Posteriormente se deja enfriar el horno.

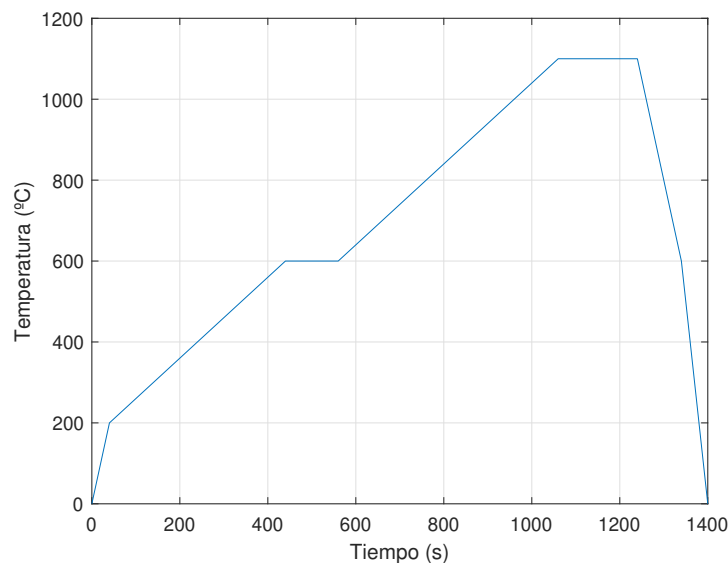


Figura 2.32 Ciclo de reducción y sinterización.

## 2.6 Preparación metalográfica

Una vez la muestra se ha extraído del horno se procede a su preparación metalográfica para caracterizar su microestructura mediante microscopía óptica.

Ya que la muestra es muy porosa es necesario llenar todos sus poros de cera, se usa una cera Quickstick 135 (Figura 2.33), cuyo fabricante indica un rango de temperaturas de trabajo de 100°C a 200°C.

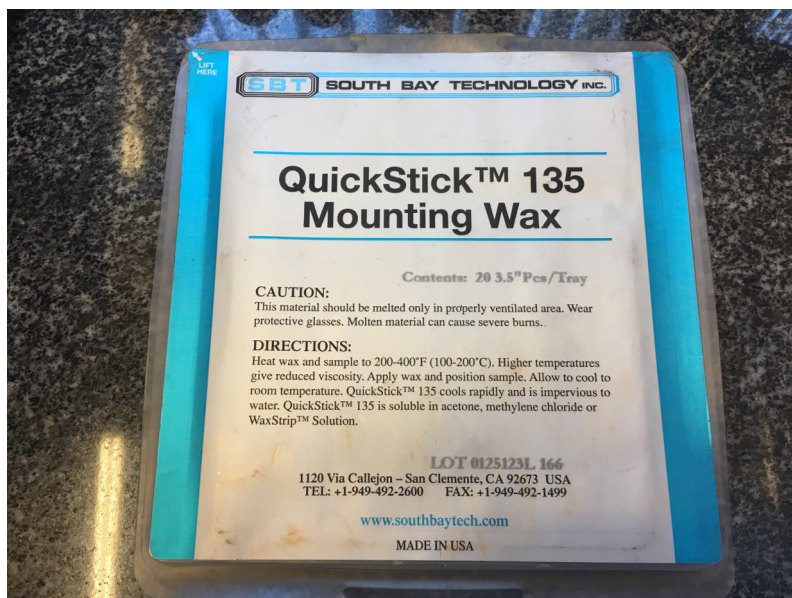
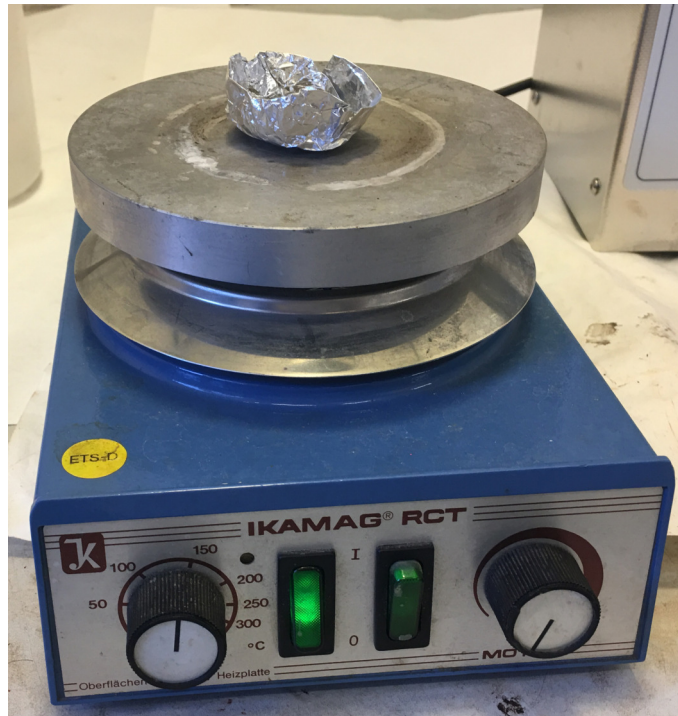


Figura 2.33 Cera Quickstick 135.

Para introducir la cera en la muestra, se coloca sobre un molde de papel de aluminio encima del agitador magnético calefactado puesto en funcionamiento a una temperatura de 200°C, si la muestra se encuentra solamente sinterizada se utiliza la ayuda de un soldador para introducir la cera ya que presentaban poca resistencia mecánica. Si la muestra se encuentra reducida y sinterizada se puede verter la cera directamente hasta que se absorbe por completo sin temor a que se fracture.





**Figura 2.34** Ejemplo de muestra sobre el agitador magnético calefactado durante el vertido de la cera.



**Figura 2.35** Ejemplo de muestra una vez se ha saturado de cera.

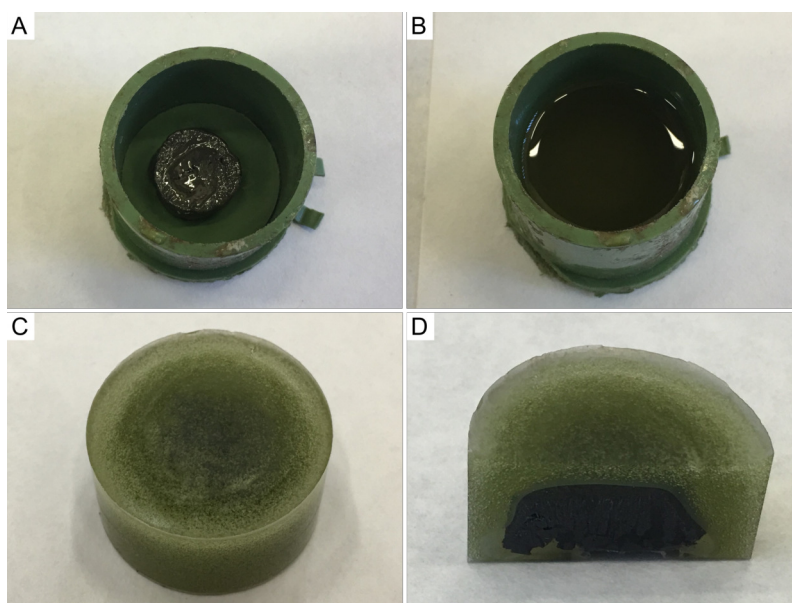
Una vez que se han llenado los poros de la muestra con la cera, se sumerge en un molde y se rellena con resina acrílica (Calderón, 2017), para que posteriormente se pueda cortar sin que se fracture la muestra.

Se usa una resina acrílica Metkon DMT de la figura 2.36, que se puede trabajar en frío y tiene un tiempo de curado muy rápido. Para preparar la resina se vierte en un frasco de plástico 20 mililitros de polvo de la resina y en una probeta se preparan 10 mililitros del líquido endurecedor, se vierte el contenido de la probeta en el frasco de plástico y se remueve hasta que empieza a espesar. Una vez que ha espesado, se vierte en el molde donde se encuentra la muestra, y se espera quince minutos hasta que haya curado.





**Figura 2.36** Resina (izquierda) y endurecedor (derecha) Metkon DMT.



**Figura 2.37** Proceso de empastillado: (a) muestra en el molde, (b) molde tras el vertido de la resina, (c) muestra empastillada tras el desmolde, (d) muestra empastillada tras el corte.

Una vez que la resina ha curado, se procede a su desmolde. Mediante la aplicación de una fuerza en la parte superior del molde se puede separar la probeta del molde. Todo el proceso de empastillado se puede observar en la figura 2.37.

Una vez que tenemos la probeta de la muestra preparada con la resina, se procede a su corte en la cortadora de precisión SECOTOM-10 de la figura 2.17, para su corte se utiliza un disco de diamante.

Para cortar la pieza se agarra con las mordazas de la máquina de corte de precisión, mediante el joystick de control y las ruedas de ajuste de las que dispone el equipo se coloca la muestra a unos milímetros del disco de corte. Se fija la mordaza y se programa la máquina a una velocidad de giro de 2500 rpm y una velocidad de avance de 0.025 mm/s que son las recomendadas para cortar níquel. La probeta ha sido previamente medida con un calibre y se programa una distancia de corte a unos milímetros superior a la dimensión de la probeta medida anteriormente.

Este equipo se encuentra refrigerado con líquido de corte refrigerador y hay que asegurarse antes de cada uso que no se encuentre atascado el sistema de bombeo. Para ello se desmonta el depósito y el tubo de circulación y se hace circular agua del grifo a través de él para quitar cualquier atasco que pueda presentar el

sistema.

Una vez se ha terminado el corte la probeta presenta el siguiente aspecto y se puede proceder al próximo paso para su preparación.

El siguiente paso es someter a la probeta a un proceso de esmerilado en cuatro pasos en las esmeriladoras de la figura 2.9, se va pasando por un disco de mayor tamaño de grano hasta llegar al de menor tamaño, entre cada cambio de disco se gira la probeta 90° para conseguir un desbaste lo más homogéneo posible.

Una vez que la probeta se ha sometido a un proceso de desbaste de cuatro pasos, se puede pasar a su pulido, para ello se emplea la máquina de pulido LABOPOL-6 de la figura 2.11 con un paño de Microcloth PSA de 8 pulgadas de la figura 2.12, antes de empezar el proceso de pulido se moja el paño con agua con ayuda del grifo del que dispone el equipo, posteriormente se le añade un líquido con polvo de alúmina de 1  $\mu\text{m}$  de tamaño y se coloca la probeta sobre el disco girando a 600 rpm, durante el proceso de pulido se mueve la probeta alrededor del disco en sentido contrario a su giro para conseguir un pulido homogéneo.

Una vez que la probeta se encuentra perfectamente pulida se puede proceder a realizar las micrografías.

## 2.7 Realización de las micrografías

Para la realización de las micrografías se usa un microscopio óptico metalográfico Nikon MA100N de la figura 2.13, este microscopio dispone de una cámara digital que permite obtener las imágenes en el ordenador y poder realizar imágenes de la muestra entera mediante el software NIS Elements BR.

El software NIS Elements BR permite la inspección de la muestra en vivo, el ajuste de la exposición y del balance de blancos, hacer medidas sobre la muestra, y su opción más interesante, el poder obtener imágenes de la muestra completa. Para ello hay que presionar en el menú a adquirir y posteriormente adquirir grande imagen de forma libre. Una vez en el modo (adquirir grande imagen de forma libre), se puede tomar una primera foto para empezar a realizar la micrografía de la muestra completa, a partir de ahí el programa muestra un trozo de referencia y mediante los controles del microscopio hay que hacer que esa imagen coincida con la siguiente, realizando una especie de mosaico como se puede observar en la figura 2.38.

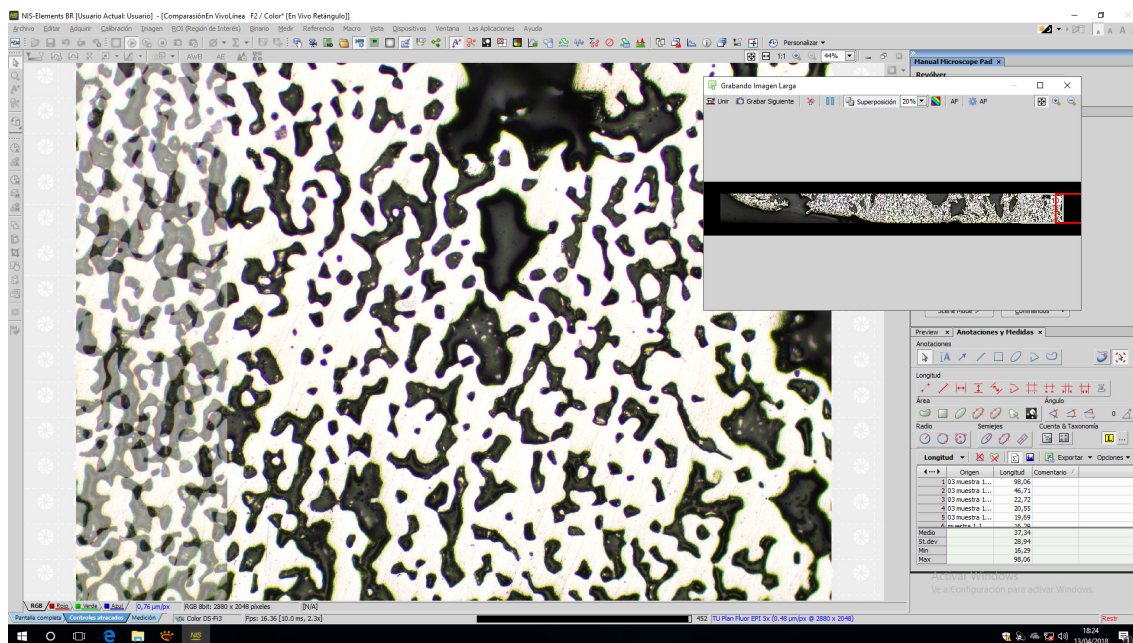


Figura 2.38 Ejemplo del modo adquirir grande imagen del programa NIS Elements BR.

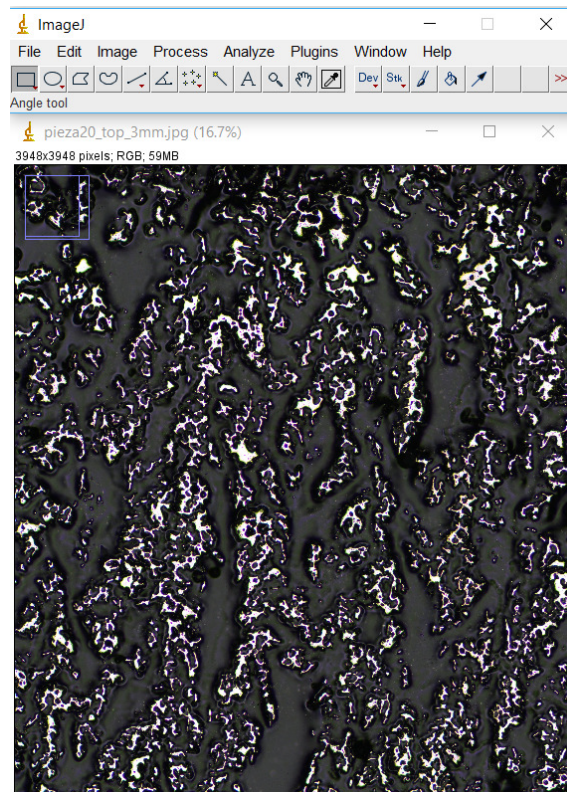
Tras unir todas las imágenes se obtiene una imagen de la muestra completa.

## 2.8 Cálculo de la porosidad y del tamaño de poro mediante análisis de imagen

Para el cálculo de la porosidad de las muestras se han usado las imágenes obtenidas por el microscopio óptico y se han analizado por el programa de procesamiento digital ImageJ, este programa es de dominio

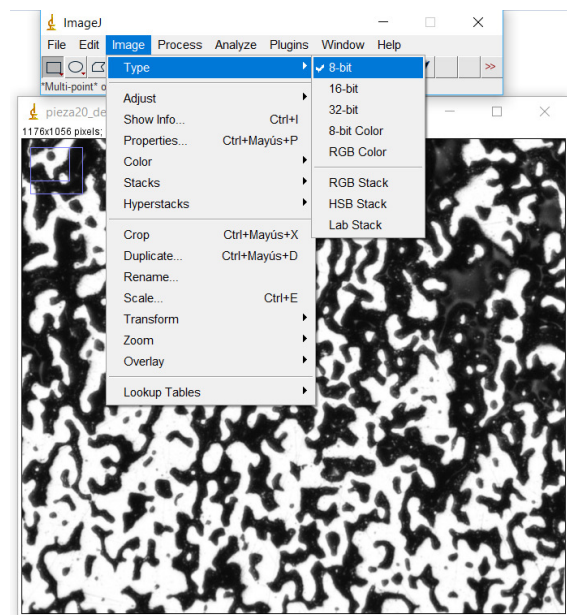
público y es desarrollado por el "National Institutes of Health" de los Estados Unidos.

El programa posee una interfaz muy simple, pero su capacidad de análisis de imagen es muy poderosa debido a que está basado en desarrollo libre permite el uso de plugins y todo tipo de macros.



**Figura 2.39** Interfaz del programa ImageJ.

Para el cálculo de la porosidad se procede del siguiente modo, se abre la imagen que se desea analizar, se cambia la profundidad del color a 8 bit por lo que se verá en escala de grises.

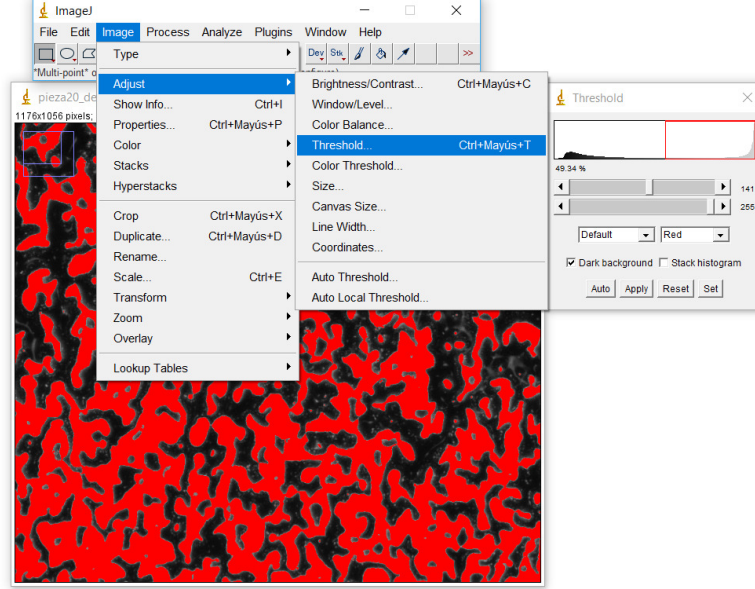


**Figura 2.40** Cambio de la profundidad del color en la imagen con el programa ImageJ.



Una vez que se tiene la imagen en 8 bit, se procede a ajustar el umbral de color, coloreando la imagen de rojo y comparando cuanto hay coloreado y cuanto no, podemos saber la cantidad de porosidad de la micrografía.

Como se puede observar en la siguiente imagen la fracción sólida de la micrografía de ejemplo es de 49.34 %.

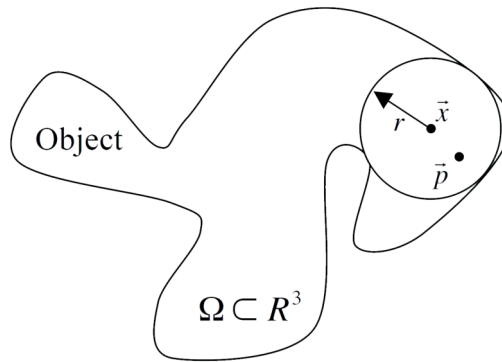


**Figura 2.41** Ejemplo del cálculo de la porosidad en una micrografía con ImageJ.

Para calcular el tamaño de poro de las muestras existen diferentes métodos gráficos, el más básico consiste en intersecar las micrografías por rectas a diferentes alturas para posteriormente medir el tamaño de cada poro sobre cada recta y para finalizar calcular la media de los valores obtenidos y la desviación típica.

En el presente trabajo se ha optado por usar el método ideado por Dougherty y Kunzelmann, 2007, en este método se define el espesor local como el diámetro de la esfera más grande que cabe dentro del objeto y contiene a un punto.

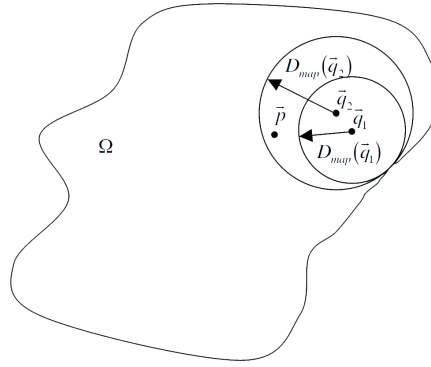
$$\tau(\vec{p}) = 2\max(\{|\vec{p} \in sph(\vec{x}, r) \subseteq \Omega, \vec{x} \in \Omega\}) \quad (2.1)$$



**Figura 2.42** Definición de espesor local (Dougherty y Kunzelmann, 2007).

A su vez el propio algoritmo solo usa a las esferas no redundantes, es decir la esfera  $\vec{q}_1$  es redundante si no contiene a ningún punto que  $\vec{q}_2$  no contenga, como se puede observar en la figura 2.43. Esto se hace para simplificar la búsqueda de la esfera más grande y ahorrar tiempo de cálculo.

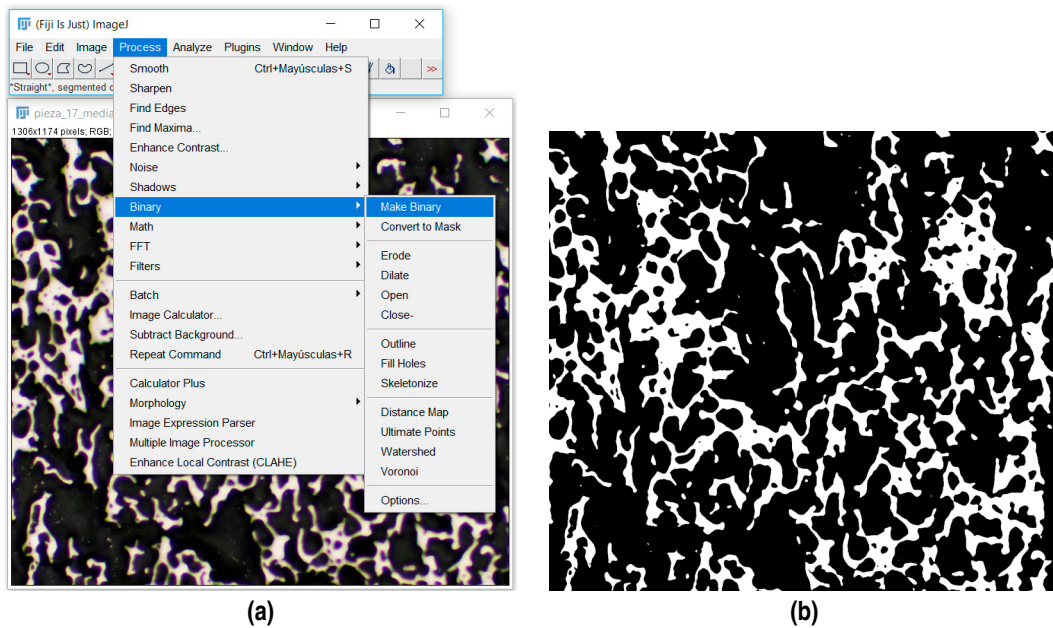
Para realizar estos cálculos se usa un plugin del programa ImageJ llamado BoneJ, este plugin cuenta con



**Figura 2.43** Definición de esferas redundantes (Dougherty y Kunzelmann, 2007).

una implementación especializada del algoritmo de Dougherty y Kunzelmann, 2007 y calcula la media y la desviación típica del espesor y del espacio trabecular, aunque en nuestro caso no se trabaja con huesos por lo que el término trabecular no se empleará. El algoritmo trabaja igual de bien tanto con imágenes en dos dimensiones como con imágenes en tres dimensiones.

Para comenzar se debe partir de una imagen binarizada, para conseguirla simplemente se presiona el botón de process, binary y make binary.



**Figura 2.44** Proceso de binarizado de la imagen: (a) selección de menú (b) imagen binarizada.

Una vez binarizada la imagen se selecciona plugins, Bonej, Thickness (Figura 2.45) y se marcan las opciones que se crean necesarias, en este caso thickness, spacing, graphic result y mask thickness map. La opción de thickness calcula el espesor local en las partes blancas de la imagen y la opción de spacing en las partes negras.

Y se obtiene como resultados una tabla con la media y la desviación típica del tamaño de la parte sólida y del tamaño de los huecos, y también un mapa de colores (Figura 2.46).

Si se coloca el ratón encima de algún color en la parte inferior del menú del programa ImageJ se muestra el tamaño de esa circunferencia.

Así mismo, existe la opción de pintar un histograma donde se puede observar cual es la cantidad de píxeles ocupados por una circunferencia de ese tamaño (Figura 2.47)

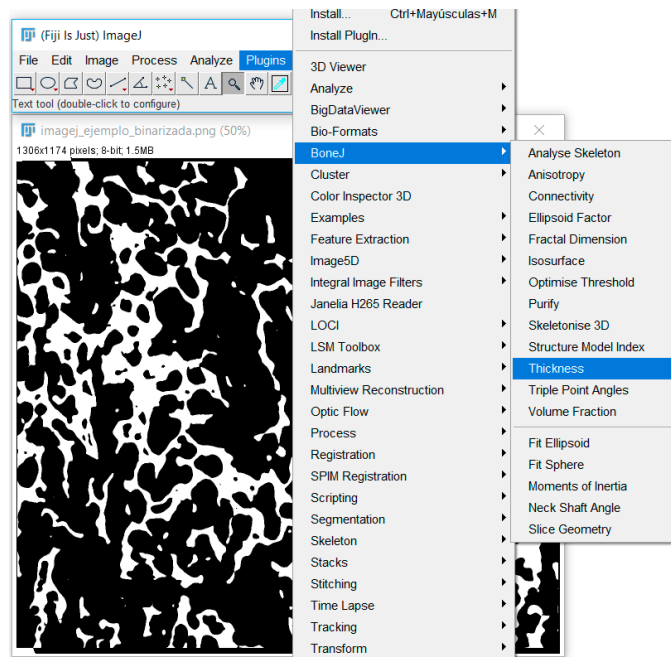


Figura 2.45 Selección de menú para el cálculo del espesor local.

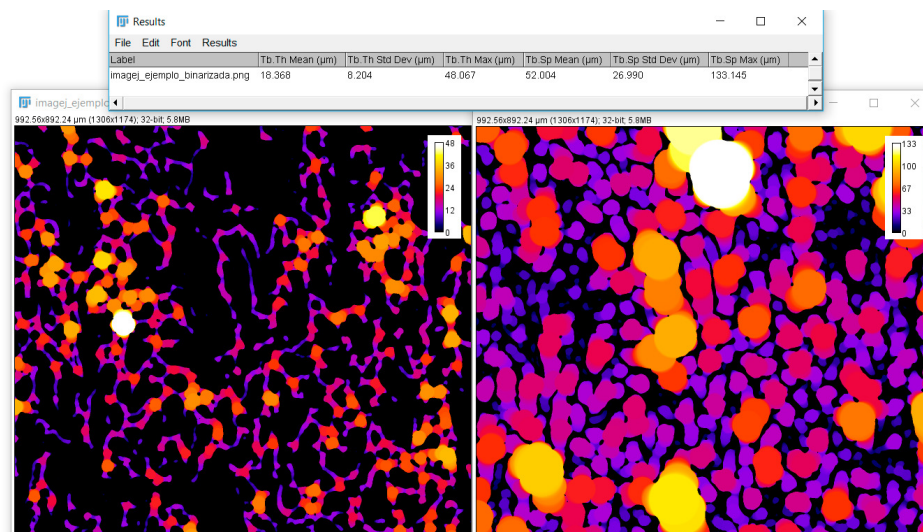


Figura 2.46 Tabla de resultados y mapa de colores obtenidos tras usar el plugin Thickness.

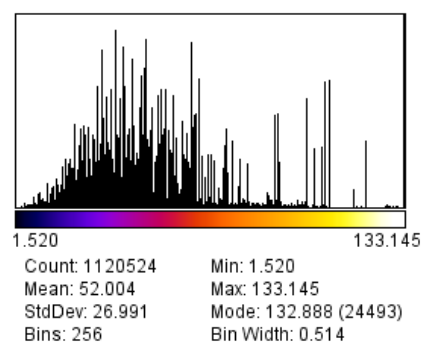


Figura 2.47 Ejemplo de histograma del tamaño de poro.

## 3 Resultados y análisis

---

En este capítulo se presentaran y analizaran los resultados obtenidos durante los ensayos, cabe comentar que todos los resultados se analizaron pensando que el polvo nanométrico de óxido de níquel era puro, pero como ya se ha comentado varias veces en el texto se encontraba contaminado con cloruro de sodio. Luego al preparar las muestras, cuando se pensaba que se estaban preparando con un 10% en volumen de óxido de níquel, en realidad se estaba preparando con la mitad. Por lo que muchas imágenes presentan falta de material y poca densidad en las paredes.

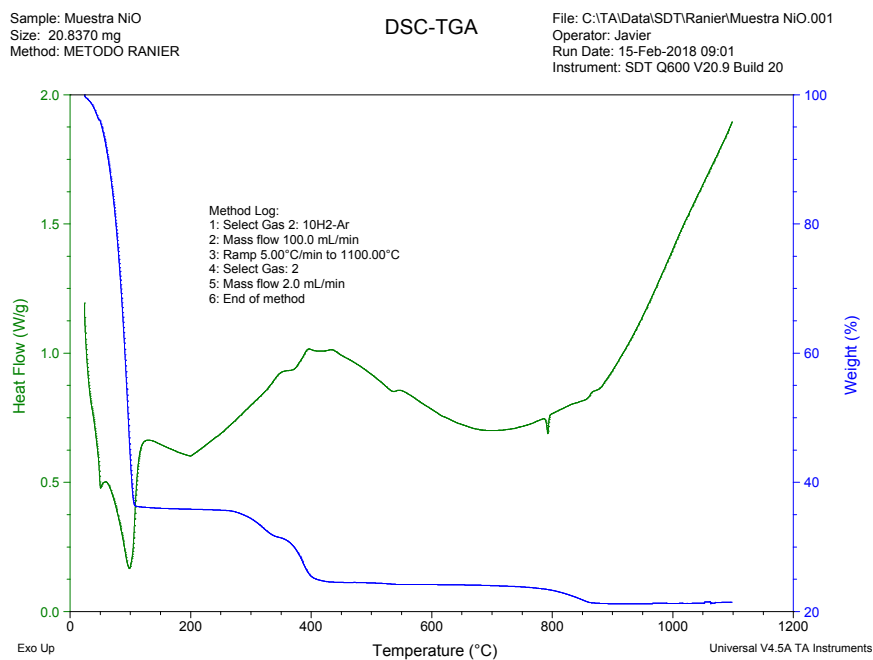
A pesar de la contaminación con sal de las muestras se obtuvieron muestras que pudieron ser sinterizadas y reducidas, y que aunque presentan muchos huecos y grietas, pueden servir de base para trabajos futuros donde se emplee un polvo limpio.

### 3.1 Análisis termogravimétrico

Primeramente se realizó un análisis termogravimétrico de las muestras que se iban a realizar otro análisis para determinar la temperatura de solidificación de la mezcla, esa temperatura se determinó en 40°C.

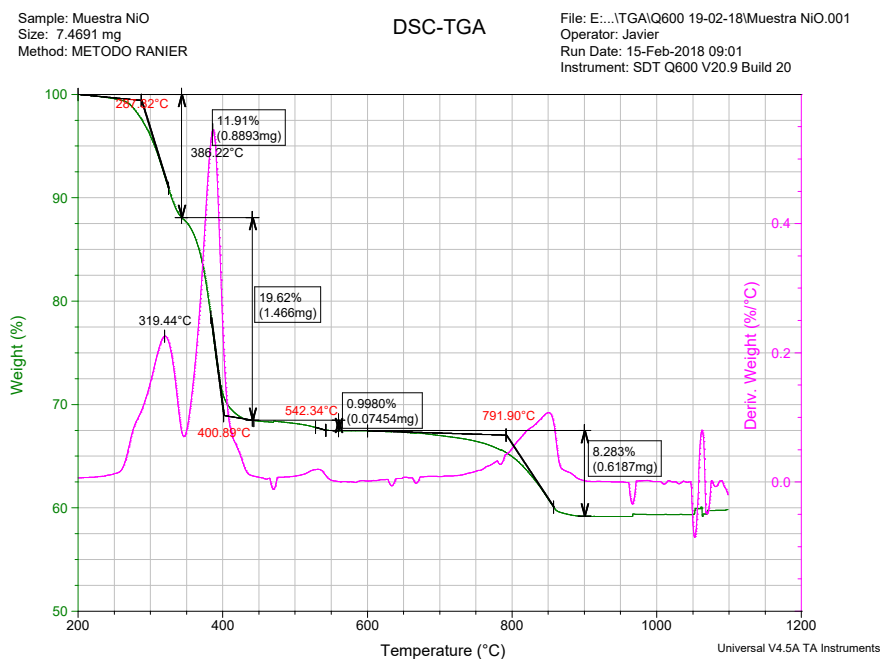
El análisis termogravimétrico se hizo con atmósfera de hidrógeno durante todo el proceso por lo que el níquel empieza a reducir a bajas temperaturas como se puede encontrar en Richardson; Scates y Twigg (2003) y Benton y Emmett (1924). Por lo que va a haber puntos donde se aprecie pérdida de peso debido a la reducción del óxido de níquel y pérdida de peso debido a la pérdida de orgánicos conjuntamente.

La muestra mandada a analizar presentaba un 10% en volumen de NiO, un 12% en volumen de NiO de poliestireno y un 10% en volumen de NiO de dispersante. Que en masa se traduce en un 50% de canfeno, 44.13% de NiO, 0.8% de poliestireno y 4.4% de dispersante.



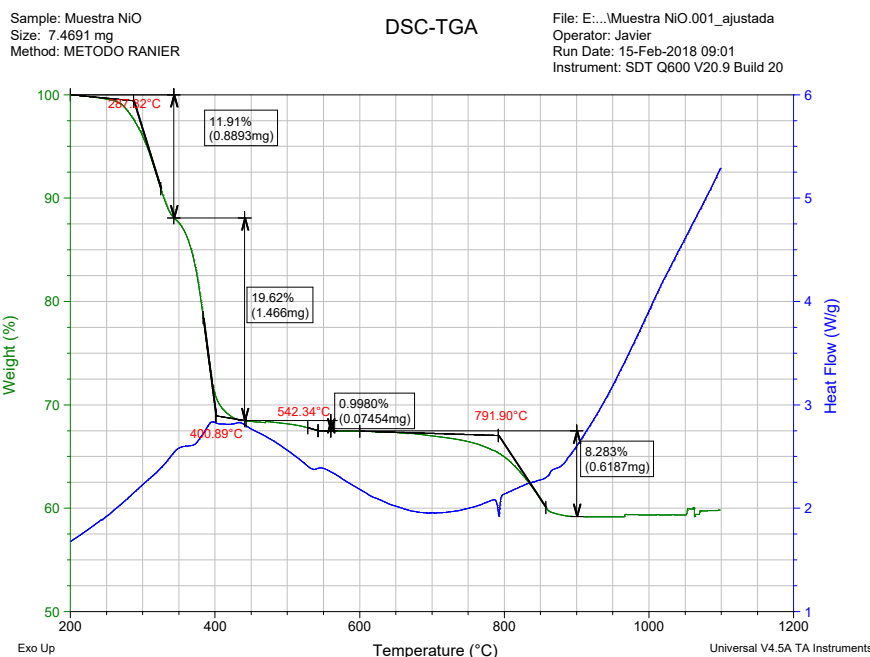
**Figura 3.1** Curvas TGA y DSC de la muestra analizada.

Como se puede observar en la figura 3.1 hay una gran pérdida de peso al principio que se corresponde a la pérdida del canfeno presente en la muestra, por lo que se decide ajustar las gráficas a partir de los 200°C que ya se ha eliminado todo el canfeno para poder visualizar de manera más sencilla los resultados.



**Figura 3.2** Curvas TGA y DTA de la muestra analizada.





**Figura 3.3** Curvas TGA y DSC de la muestra analizada.

Se observa como entre 0 y 200°C se ha perdido un 64 % del peso de la muestra que es superior al 50 % que debería perder. Lo que si se puede asegurar es que a 200°C solo queda NiO, poliestireno y dispersante (también queda cloruro de sodio pero en principio se desconocía), por lo que se puede realizar el análisis.

En la figura del TGA se observa que a partir de 900°C el peso se mantiene constante en 4.46 mg. Este peso se puede suponer que es Ni metálico por lo que proviene de un peso de 5.68 mg de NiO, este resultado se ha obtenido usando la relación estequiométrica de la reducción del NiO y las masas molares de cada compuesto.

$$4.46 \text{ mg Ni} \cdot \frac{1 \text{ mmol Ni}}{58.7 \text{ mg Ni}} \cdot \frac{1 \text{ mmol NiO}}{1 \text{ mmol Ni}} \cdot \frac{74.7 \text{ mg NiO}}{1 \text{ mmol NiO}} = 5.68 \text{ mg NiO}$$

De las partículas sólidas sabemos que en principio su composición debe de ser un 89.37 % de NiO, un 1.68 % de poliestireno y un 8.93 % de dispersante, ya que una vez se ha evaporado el canfeno su proporción es la que se utilizó inicialmente.

Luego de 7.4691 mg se tiene 0.1254 mg de poliestireno, 0.6667 mg de dispersante y 0.6187 mg de NaCl. Si restamos obtenemos un peso de NiO de 6.05 mg, este peso no coincide exactamente con el peso obtenido de manera inversa, 5.68 mg, ya que existen errores de medida en la preparación de las muestras y a parte como las muestras se encontraban contaminadas con sal, la densidad del polvo utilizado era menor de la que se creía.

En las figuras nos encontramos con una pérdida de peso a 800°C que no debería existir. Ya que como se ha dicho con anterioridad a 550°C se puede asegurar que está todo el óxido de níquel reducido y se ha descompuesto todo el poliestireno y el dispersante.

Este punto de pérdida de peso a 800°C corresponde con el punto de fusión del cloruro de sodio y explica ese punto, en principio desconocido, que existía en el análisis termogravimétrico y que no se le pudo encontrar explicación hasta la finalización del trabajo cuando se sometió al polvo a un análisis mediante difracción de rayos X.

Como se ha explicado en el estado del arte, la reducción del óxido de níquel se produce a bajas temperaturas, luego en las dos grandes pérdidas de peso que existe en el diagrama TGA hay reducción de óxido de níquel. Según Zeng; Chow y Yao (2007) el punto de máxima pérdida de peso para la descomposición del poliestireno se da a 372.4°C, luego en el tramo donde se pierde un 19.62 % del peso se está perdiendo también el poliestireno. En el primer tramo donde se pierde un 11.91 % del peso se elimina el dispersante. Y en el pequeño tramo que hay a 542.34°C se termina de eliminar todo el orgánico que pudiera quedar y acaba la reducción del óxido de níquel.

### 3.2 Características físicas

Durante todo el proceso se determinaron los cambios en el peso y en el volumen de las muestras, como queda recogido en la tabla 3.1, se puede observar como la mayoría de las muestras perdieron casi la totalidad del canfeno que se encontraba en ellas, se observa como algunas muestras perdieron más canfeno del que deberían tener, esto indica que no se logró una suspensión homogénea ya que había más cantidad de canfeno que de partículas sólidas.

Se observa como el cambio de volumen entre la muestra recién extraída y la muestra una vez que ha sublimado el canfeno es mucho menor que la que se produce durante la sinterización y reducción.

También se observa como las muestras, 6, 9, 10, 11 y 12, que solo fueron sinterizadas al aire, sufren una menor contracción. Las muestras 20 y 21 que se realizaron con polvo de NiO lavado también sufren una menor contracción, cosa esperable ya que la contracción que se estaba produciendo era mucho mayor a la esperada si se hubiera utilizado polvo de NiO puro.

**Tabla 3.1** Características físicas.

Muestra	$\rho_0 \left( \frac{g}{cm^3} \right)$	% Canfeno perdido	% $\Delta V_1$ *	% $\Delta P_1$ *	% $\Delta V_2$ †	% $\Delta P_2$ †
1	1.11	89.72	-	-52.28	-	-
2	1.26	81.33	-	-47.40	-	-
3	1.25	-	-	-	-	-
4	1.34	-	-	-	-	-
5	1.05	111.73	-16.23	-63.28	-	-37.99
6 <sup>α</sup>	1.11	103.33	-11.13	-58.52	-	-4.13
7	1.28	98.62	-14.32	-51.35	-91.92	-36.51
8	1.12	105.79	-11.78	-55.08	-	-
9 <sup>α</sup>	1.33	100.91	-5.84	-52.54	-51.26	-22.84
10 <sup>α</sup>	1.47	93.09	-	-48.47	-	-
11 <sup>α</sup>	1.22	103.63	-14.73	-53.96	-59.04	-19.05
12 <sup>α</sup>	1.10	132.77	-4.59	-69.13	-62.29	-21.28
13	1.04	106.01	-	-55.20	-	-42.29
14	1.30	111.8	-2.98	-58.21	-80.62	-40.15
15	1.28	112.8	0.11	-58.73	-	-40.75
16	1.39	-	-	-	-	-
17	1.21	98.25	-8.72	-50.25	-81.59	-41.29
18	1.18	99.14	-7.8	-50.70	-89.56	-41.87
19	1.31	98.84	-9.33	-50.55	-87.85	-41.56
20	1.35	92.11	-8.98	-47.11	-61.40	-35.70
21	1.27	98.04	-10.02	-50.14	-58.61	-31.8

\* Entre la muestra recién extraída y tras sublimar el canfeno.

† Entre la muestra con el canfeno sublimado y tras el tratamiento térmico.

<sup>α</sup> Las muestras indicadas solo fueron sinterizadas al aire.

Los valores que no se encuentran indicados en la tabla son debido a que las muestras se rompieron antes de poderlos medir.

Una vez que se determinó el peso de las muestras tras el tratamiento térmico, se observó que las muestras perdían más peso del que deberían haber perdido de forma teórica como se observa en la tabla 3.2. El peso obtenido tras las sinterización y reducción es Ni puro, y el peso obtenido tras la sinterización al aire es de NiO puro. Como se sabe la proporción de partículas sólidas de las muestras antes de su introducción en el horno, se puede conocer la cantidad de NiO que se introdujo y esta cantidad tiene que coincidir con la cantidad de NiO del que proviene el Ni que se obtiene tras la reducción. Como se ha comentado el polvo de NiO se encontraba contaminado con NaCl y el error que se tiene entre el peso final y el peso teórico, que está entre un 15-20%, corresponde aproximadamente a un 40-50% en volumen de NaCl.

También se observa en la tabla 3.2, como el error que se ha obtenido en las dos últimas muestras, 20 y 21, es mucho menor al obtenido en las otras, esto es debido a que una vez que se fue conocida la contaminación

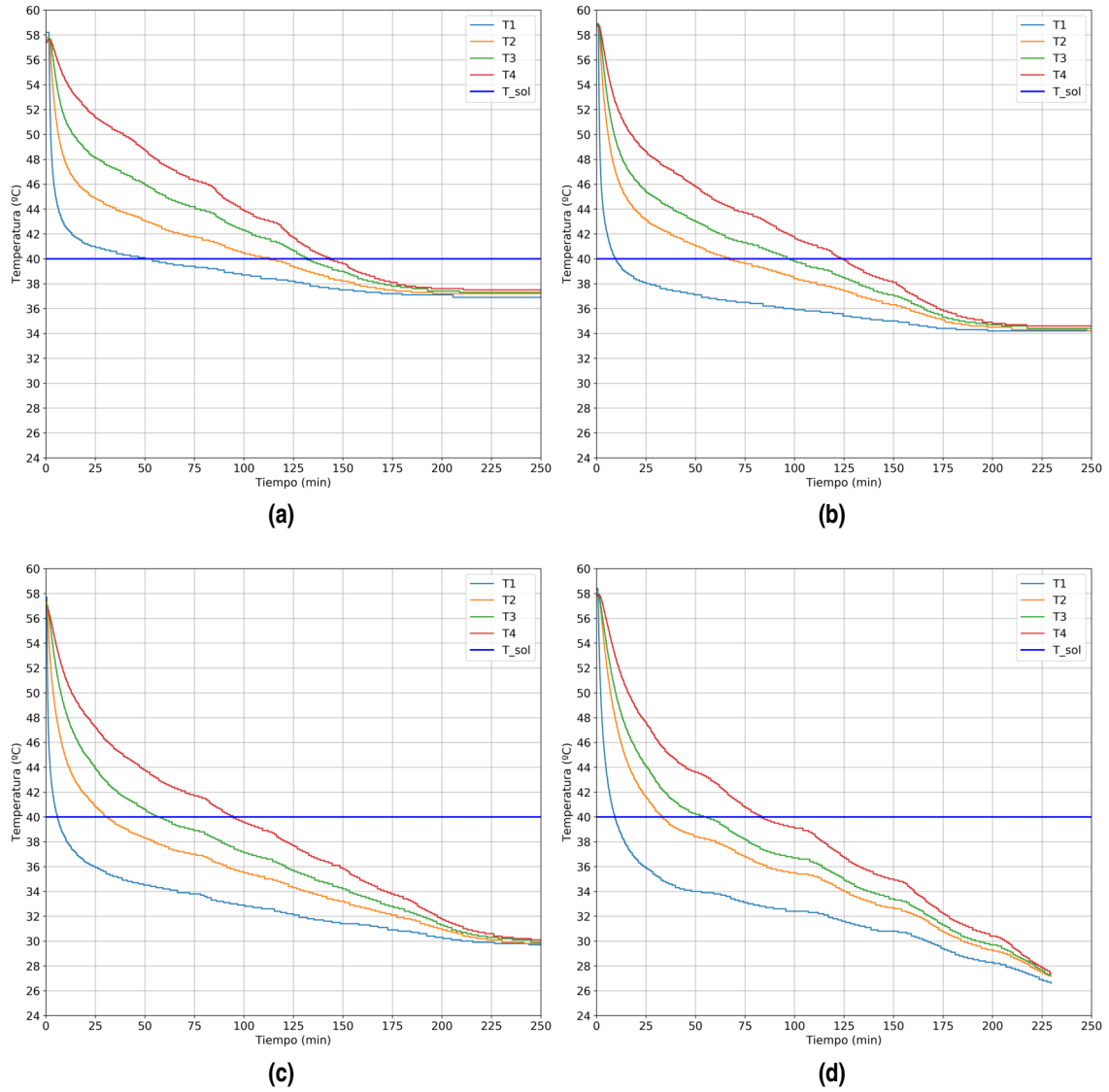
de polvo se realizaron dos muestras con polvo de NiO lavado y filtrado con agua destilada, por lo que la contaminación por sal era mucho menor, aunque no se consiguió limpiar el polvo completamente.

**Tabla 3.2** Diferencias entre el peso real y el teórico de las muestras tras el tratamiento térmico.

Muestra	Peso (g)	Peso teórico (g)	% Error relativo
5	2.04	2.25	-9.33
6	3.94	3.64	8.24
7	3.53	4.13	-14.52
9	4.38	5.38	-18.40
11	3.48	4.05	-14.07
12	2.33	2.71	-14.02
13	2.36	3.03	-22.11
14	2.89	3.56	-18.82
15	2.21	2.75	-19.63
17	4.08	4.99	-18.23
18	3.47	4.28	-18.92
19	4.19	5.14	-18.48
20	5.05	5.21	-2.87
21	4.76	4.90	-2.85

### 3.3 Curvas de enfriamiento

En la siguiente sección se va a analizar las curvas de enfriamiento obtenidas a las temperaturas de solidificación de 38, 35, 30 y 25 °C. La temperatura de solidificación de la mezcla empleada es de 40 °C.



**Figura 3.4** Curvas de enfriamiento a diferente temperatura final de la incubadora: (a) 38°C, (b) 35 °C, (c) 30 °C, (d) 25 °C .

Como se observa en la figura 3.4, se está produciendo una solidificación direccional ya que las curvas no se superponen. También se observa como entre las temperaturas de 35, 30 y 25 °C no se está alcanzando una diferencia en el comportamiento térmico apreciable, como las curvas se obtuvieron en muestras realizadas con polvo contaminado con NaCl esto puede estar afectando al comportamiento térmico obtenido.

**Tabla 3.3** Velocidad general de solidificación.

Temperatura (°C)	$v_{T1}$ (°C/min)	$v_{T2}$ (°C/min)	$v_{T3}$ (°C/min)	$v_{T4}$ (°C/min)
38	0.37	0.16	0.13	0.12
35	2.19	0.28	0.19	0.15
30	3.15	0.57	0.3	0.17
25	2.15	0.55	0.33	0.21

En la tabla 3.3 se observa como existe un tramo donde el enfriamiento es muy rápido que es el tramo que está en contacto directo con el cobre y luego otro tramo donde el enfriamiento es de un orden de magnitud similar. También se observa como se ha comentado que el comportamiento entre los 35°C y los 25°C es similar.

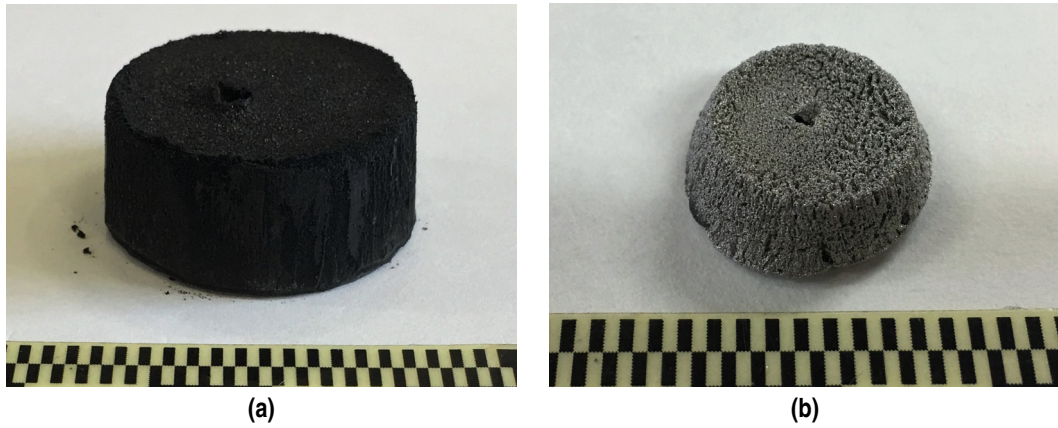
Las velocidades de enfriamiento se han calculado como el decremento de temperatura que se produce hasta el punto de solidificación (40°C) dividido por el tiempo que se tarda en llegar al punto de solidificación en cada termopar.

Cada termopar tarda más tiempo que el anterior en llegar al punto de solidificación, por lo que las velocidades también indican que se está produciendo una solidificación direccional en las muestras.

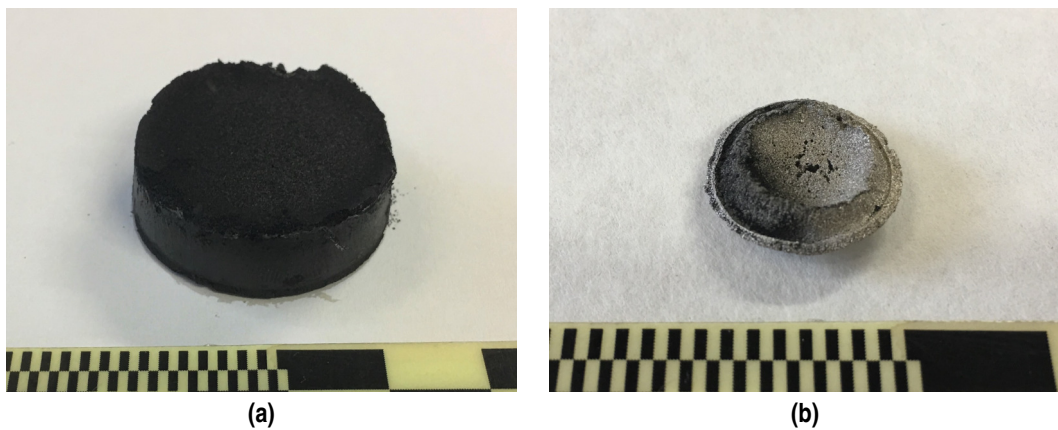
También es probable que haya habido una interacción entre la incubadora y el enfriamiento, al estar enfriando desde la base a una temperatura fija, y estar disminuyendo la temperatura de la incubadora en 5°C cada media hora, puede ser que haya una interacción entre el calor que se está aportando y el que se está evacuando que provoca ese solapamiento entre las distintas temperaturas.

### 3.4 Figuras de las muestras realizadas

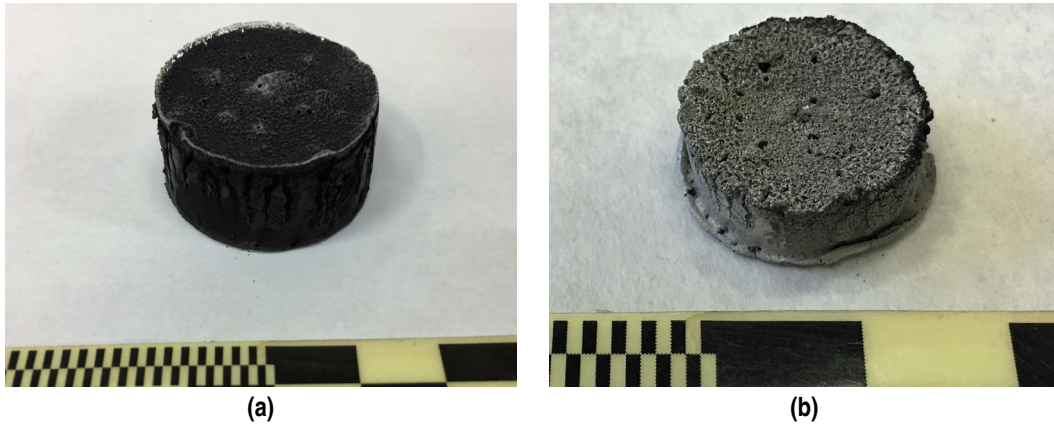
En la siguiente sección se mostraran imágenes de las muestras obtenidas tras el proceso de sublimación y tras el de reducción y sinterización.



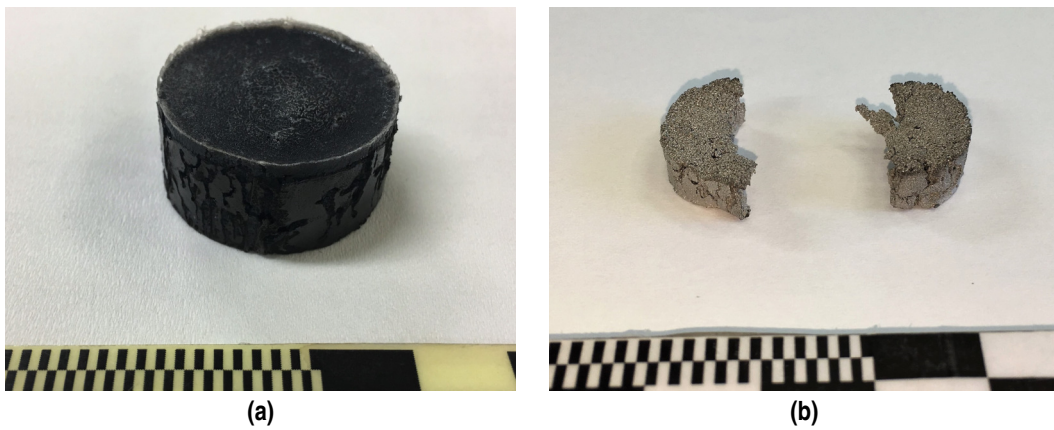
**Figura 3.5** Muestra 14 (temperatura de solidificación de 35°C), (a) Después del proceso de sublimación, (b) tras la reducción y sinterización .



**Figura 3.6** Muestra 15 (temperatura de solidificación de 38°C), (a) Después del proceso de sublimación, (b) tras la reducción y sinterización.



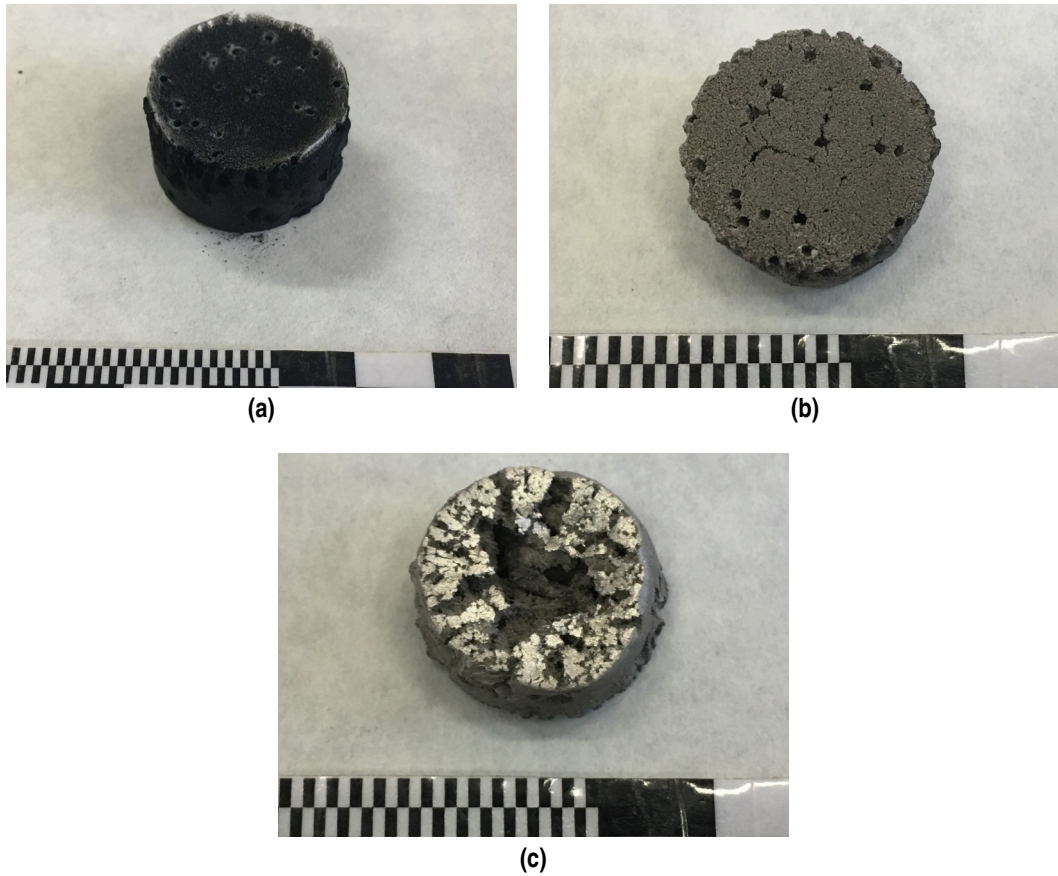
**Figura 3.7** Muestra 17 (temperatura de solidificación de  $38^{\circ}\text{C}$ ), (a) Después del proceso de sublimación, (b) tras la reducción y sinterización.



**Figura 3.8** Muestra 18 (temperatura de solidificación de  $38^{\circ}\text{C}$ ), (a) Después del proceso de sublimación, (b) tras la reducción y sinterización.

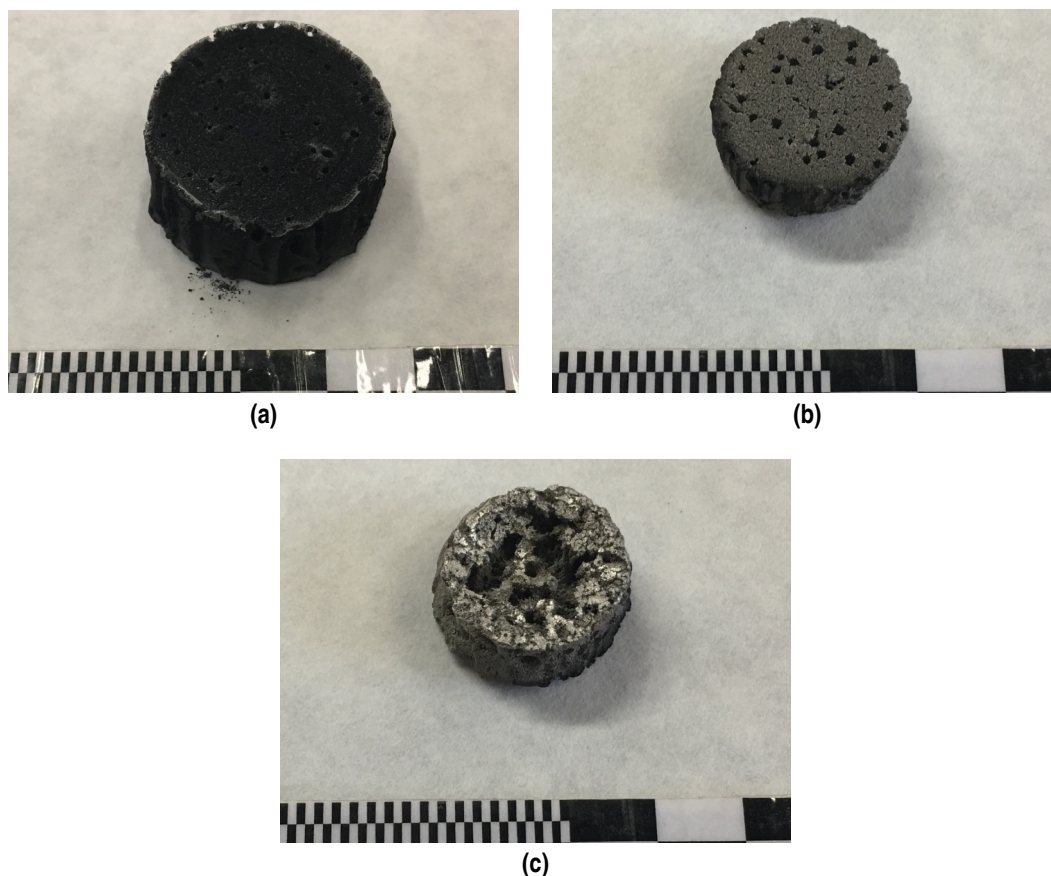


### 3.4.1 Muestras con polvo de NiO lavado



**Figura 3.9** Muestra 20 (temperatura de solidificación de 30°C), (a) Después del proceso de sublimación, (b) tras la reducción y sinterización, (c) base de la pieza, se observan las grietas que se forman durante la reducción y sinterización.





**Figura 3.10** Muestra 21 (temperatura de solidificación de  $35^{\circ}\text{C}$ ), (a) Después del proceso de sublimación, (b) tras la reducción y sinterización, (c) base de la pieza, se observan las grietas que se forman durante la reducción y sinterización.

En la figura 3.5 se observa como tras el proceso de sinterización y reducción la muestra ha adquirido una forma trococónica, la muestra en verde no presentaba defectos apreciables antes de introducirse en el horno, una vez se extrajo del horno se observaron grietas en la parte inferior.

En la figura 3.6 se observa como la muestra colapso completamente después del tratamiento térmico, se observó una capa gruesa en la parte inferior que probablemente fueran sedimentos, aunque no se realizó análisis con el microscopio. También se observa como las paredes colapsaron haciendo que perdiera toda la forma original.

En la figura 3.7 se observa como la muestra conservó la forma original, no se deformó en forma de tronco de cono. Se observa una capa de sedimentos en la parte inferior.

En la figura 3.8 se observa a la muestra fracturada en dos partes tras la extracción del horno, la muestra presentaba una grieta antes de su introducción provocada por una caída, lo que provocó que partiera por ese lugar tras el tratamiento térmico.

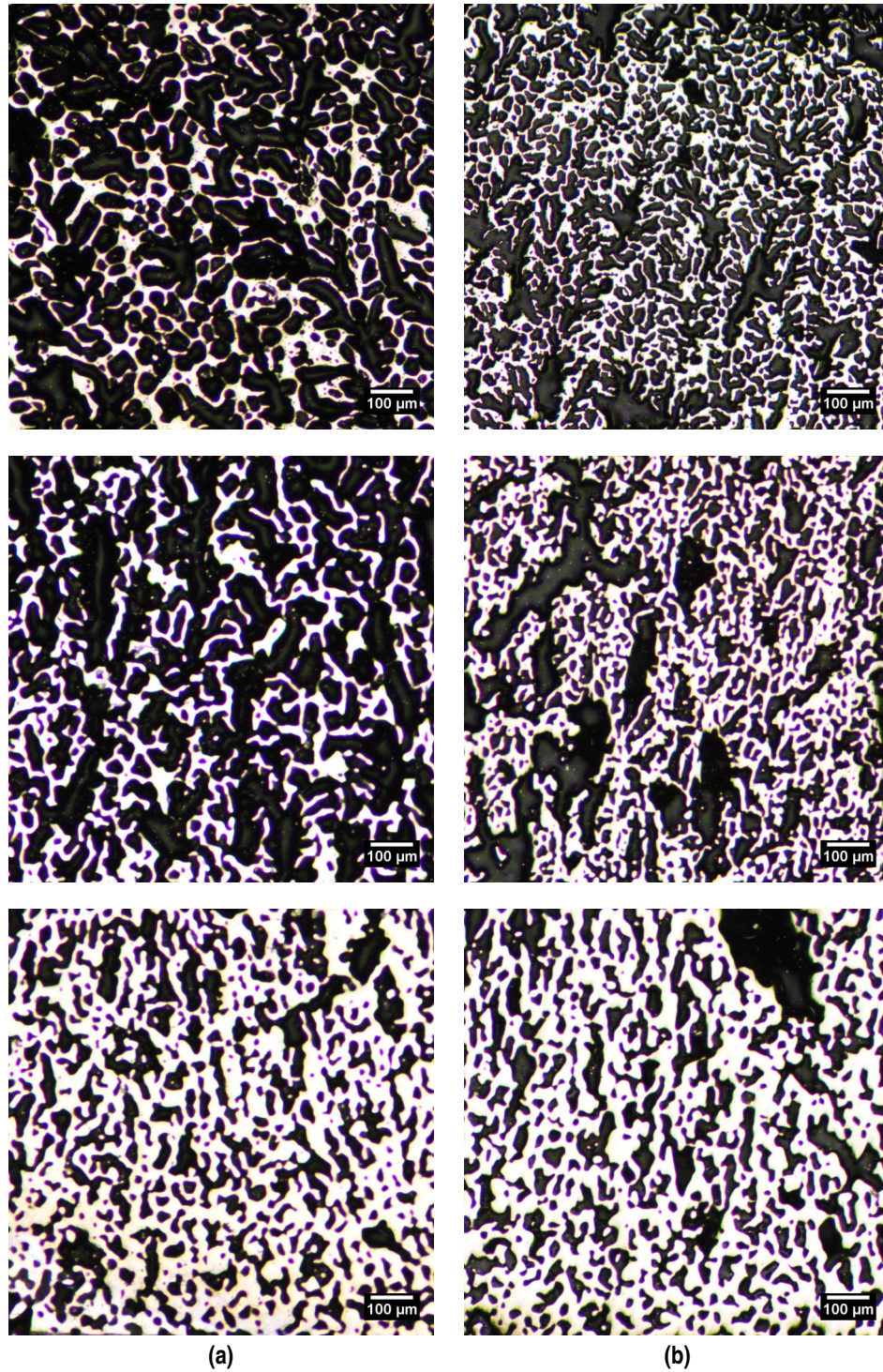
En las figuras 3.9 y 3.10 se observa como ninguna de las dos muestras realizadas con polvo de NiO lavado perdieron la forma, se observa igualmente como el volumen perdido es mucho menor que las realizadas con polvo contaminado. Así mismo, es visible una gran grieta en la parte central de la pieza si se mira por la parte inferior, estas grietas son mucho mayores que en las realizadas con polvo contaminado ya que la contracción de volumen en este caso ha sido menor.

Tras analizar todas las piezas de manera visual, se puede concluir que hay que ajustar el ciclo térmico de manera más precisa, ya que todas presentaban defectos, probablemente provocados por unas tensiones excesivamente grandes durante el proceso de reducción.

### 3.5 Micrografías

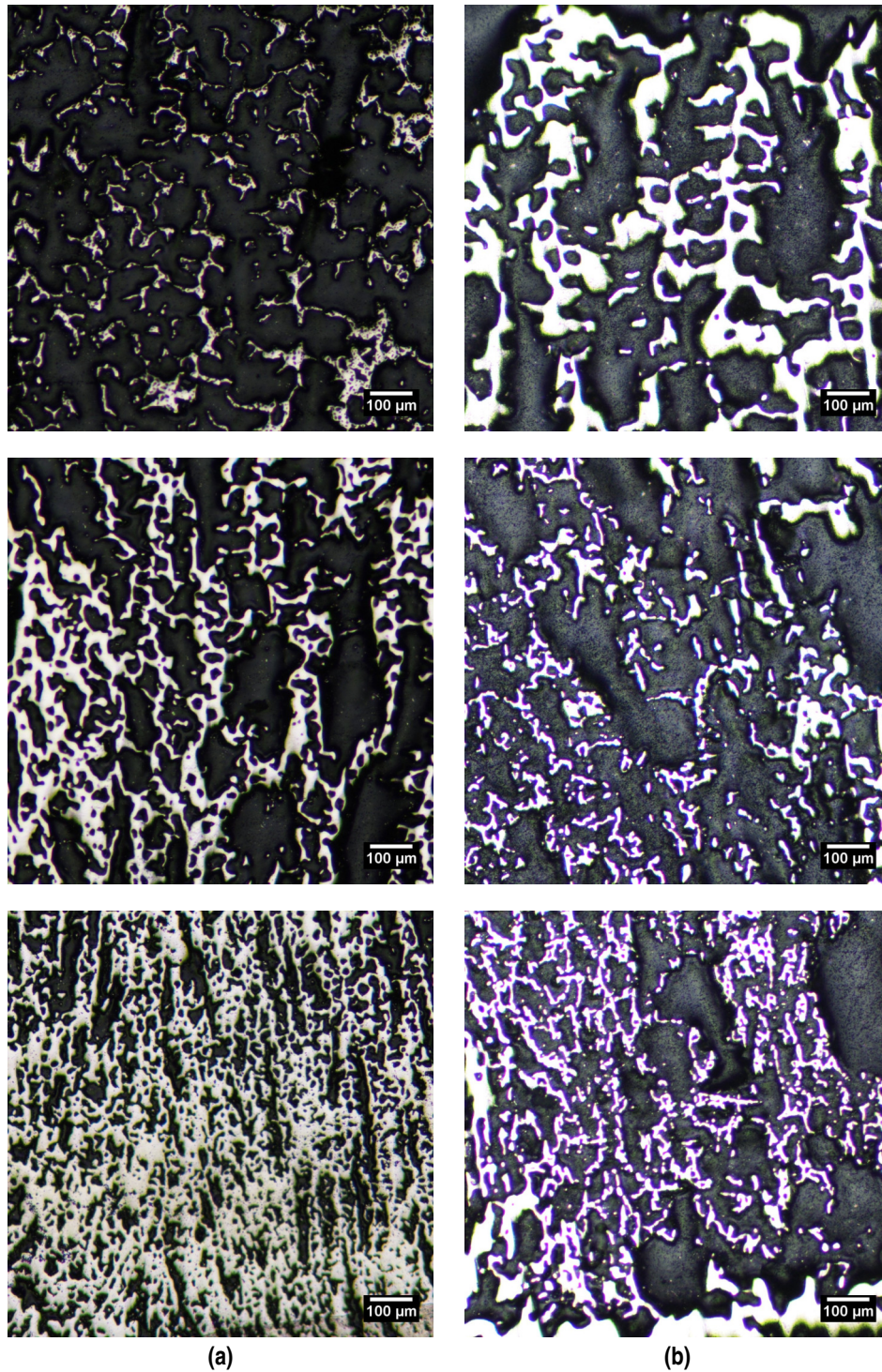
#### 3.5.1 Resumen general

En las siguientes imágenes se puede observar un resumen de la microestructura obtenida a distintas temperaturas de solidificación, representando cada fila a la parte superior, al centro y a la base de la muestra.



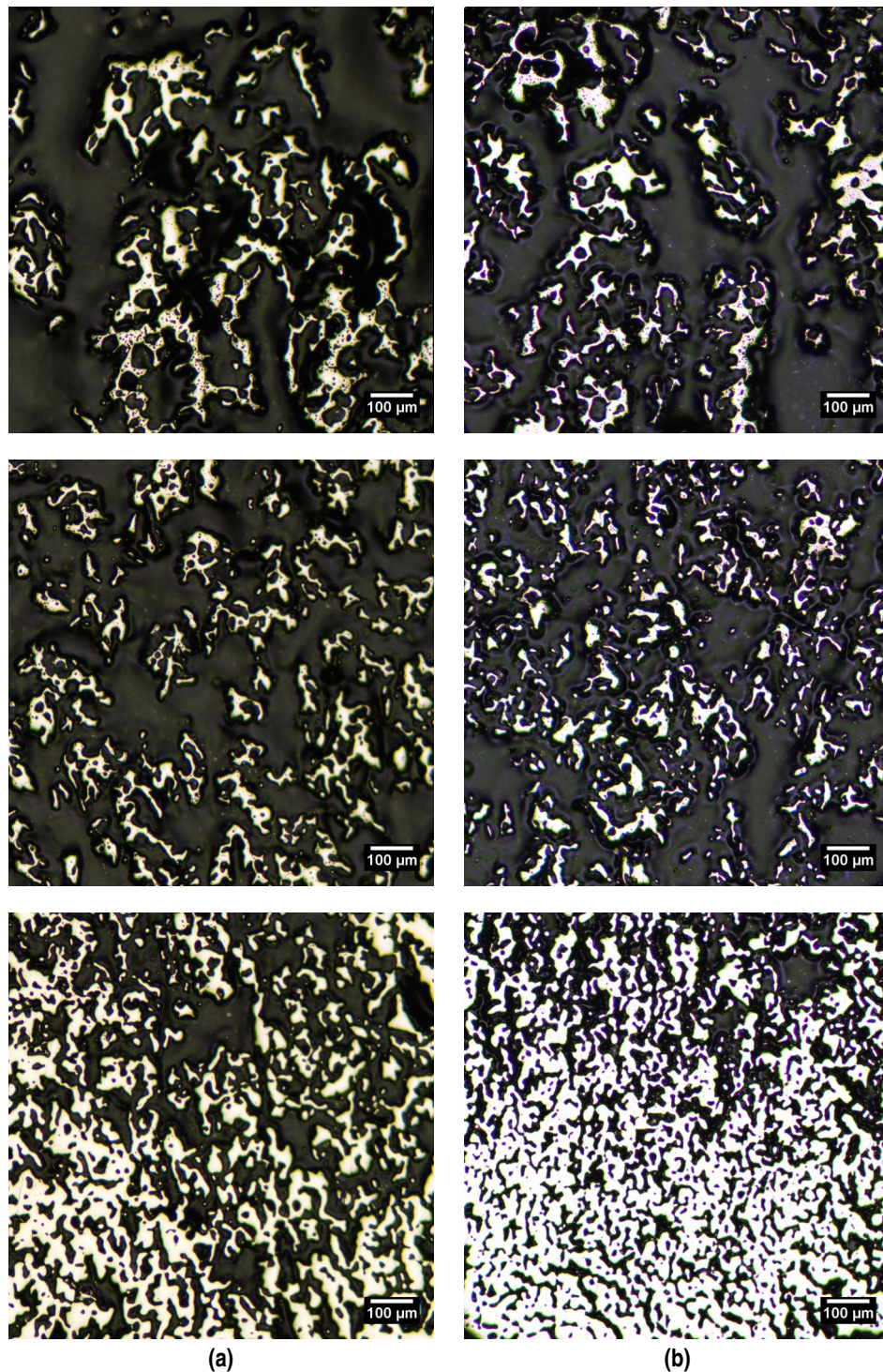
**Figura 3.11** Micrografías de muestras agitadas en molino de bolas: (a) muestra 18 (temperatura de solidificación de 38°C), (b) muestra 19 (temperatura de solidificación de 25 °C) .





**Figura 3.12** Micrografías de muestras agitadas por palas: (a) muestra 13 (temperatura de solidificación de 35°C), (b) muestra 14 (temperatura de solidificación de 30°C).

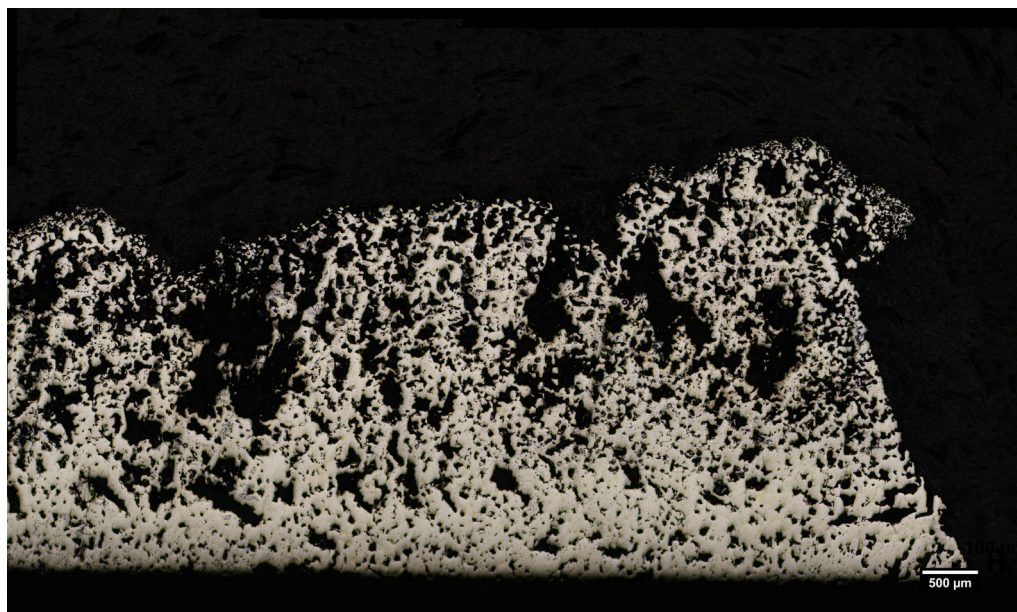




**Figura 3.13** Micrografías de muestras realizadas con polvo de óxido de níquel lavado: (a) muestra 21 (temperatura de solidificación de 35°C), (b) muestra 20 (temperatura de solidificación de 30°C).

En las figuras 3.11, 3.12 y 3.13 se observa el comportamiento esperado, el tamaño de poro en la parte inferior de las muestras es mucho más pequeño que en la parte superior. También se observa como las diferencias térmicas influyen en el tamaño de poro, las muestras realizadas a menor temperatura tienen un tamaño de poro inferior. Se puede observar también como en la parte inferior el poro se encuentra interconectado.

### 3.5.2 Primera muestra reducida y sinterizada a la vez



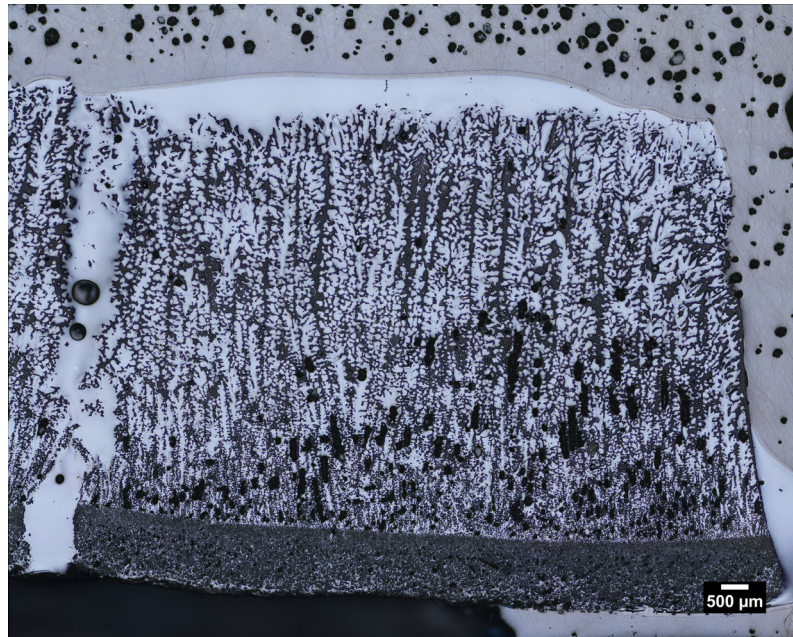
**Figura 3.14** Micrografía de la muestra 7 (temperatura de solidificación de 39.5°C, sinterizada y reducida).

La primera muestra que se realizó fue sometida a un vacío continuo durante todo el proceso de quemado de orgánicos, como resultado, la estructura colapsó y la muestra perdió completamente la forma, esto probablemente sea debido a que al estar el polvo contaminado con sal, el vacío favoreció la expulsión de dicha sal, que conformaba la mitad del volumen de la muestra, haciendo que colapsara completamente.

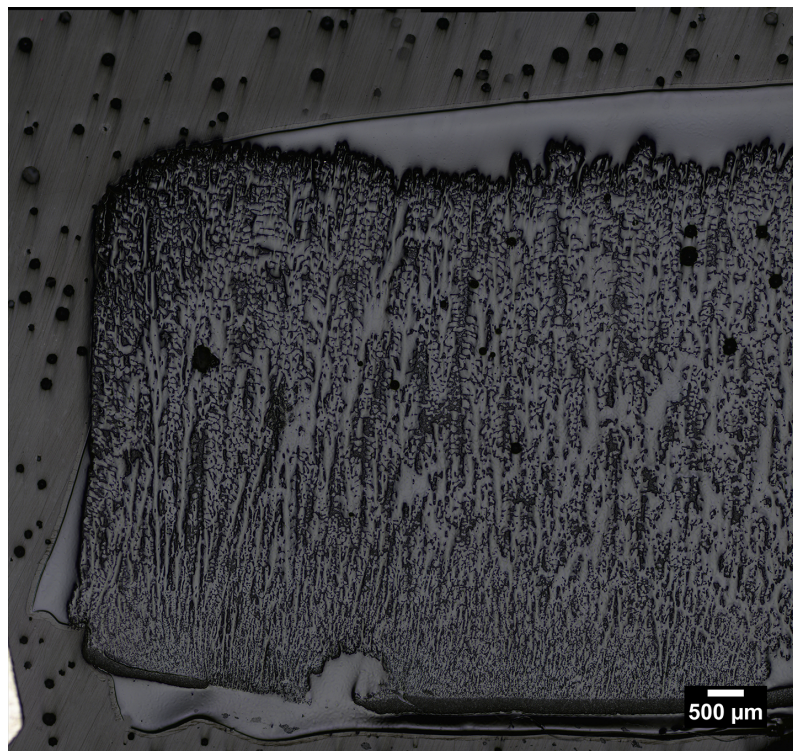
### 3.5.3 Muestras que solo fueron sinterizadas

Se realizaron ensayos en los que las muestras solo fueron sinterizadas al aire para observar cual podía ser la causa del colapso producida en las muestras sinterizadas y reducidas previamente, las muestras que solo fueron sinterizadas no colapsaron y se les observa todo el crecimiento de las dendritas de canfeno. También se observa una capa de sedimentos, siendo más notable en la muestra de la figura 3.15 que en la de la figura 3.16. Se puede observar como crecieron las dendritas de la manera esperada, el tamaño de poro es más pequeño en la parte inferior de la pieza. También es apreciable una falta de material en las muestras debido a la sal expulsada. Las muestras que solo fueron sinterizadas eran muy frágiles, por lo que no consiguieron sinterizar completamente.





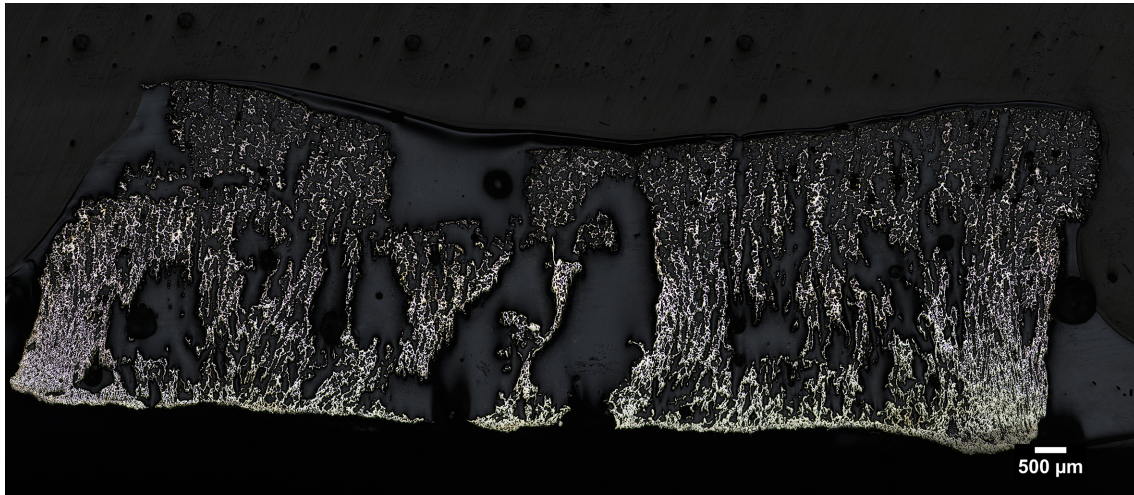
**Figura 3.15** Micrografía de la muestra 9 (temperatura de solidificación de 35°C, sinterizada).



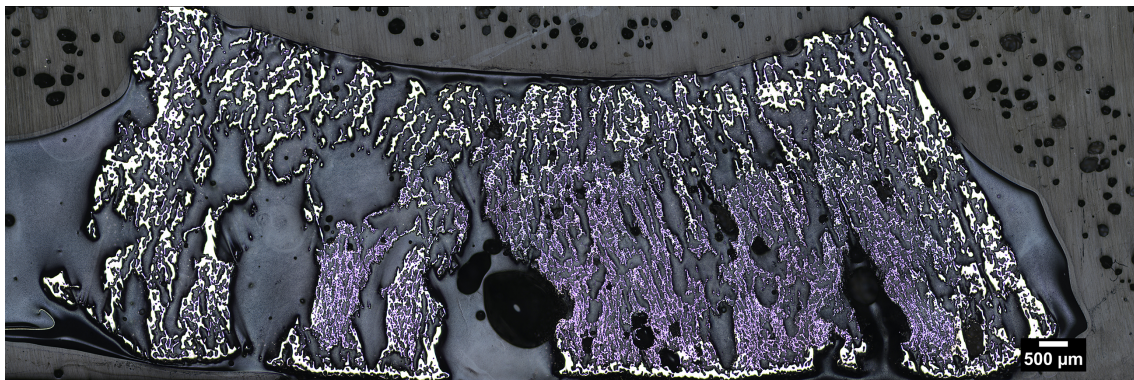
**Figura 3.16** Micrografía de la muestra 12 (temperatura de solidificación de 38°C, sinterizada).



#### 3.5.4 Muestras reducidas y sinterizadas

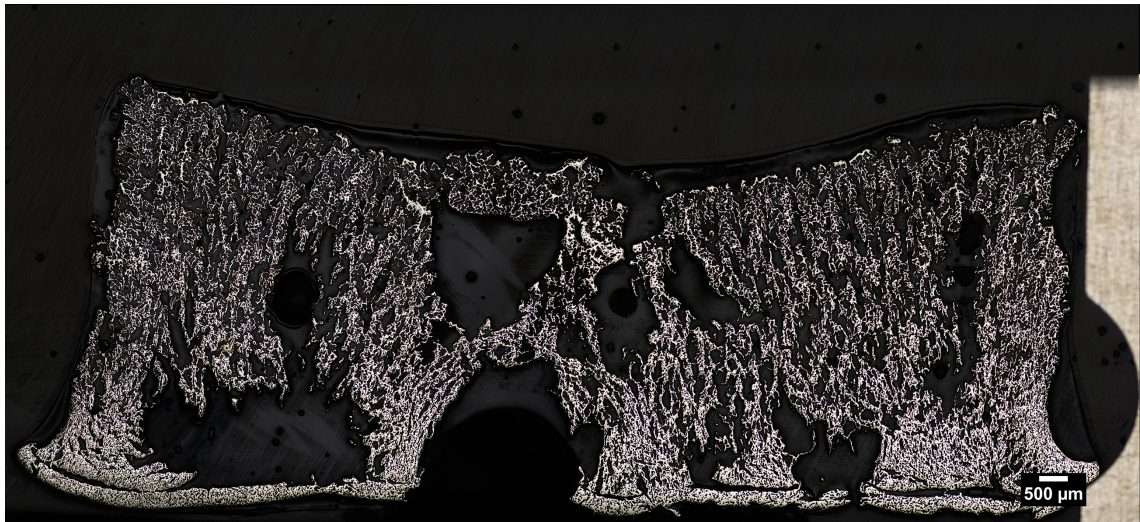


**Figura 3.17** Micrografía de la muestra 13 (agitada por palas, temperatura de solidificación de 35°C, reducida y sinterizada).

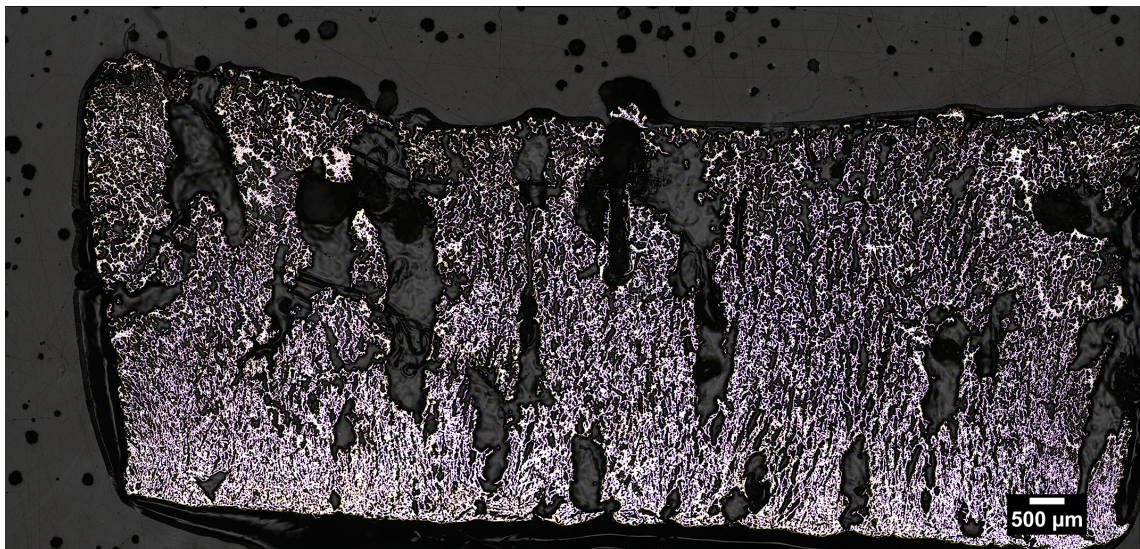


**Figura 3.18** Micrografía de la muestra 14 (agitada por palas, temperatura de solidificación de 30°C, reducida y sinterizada).



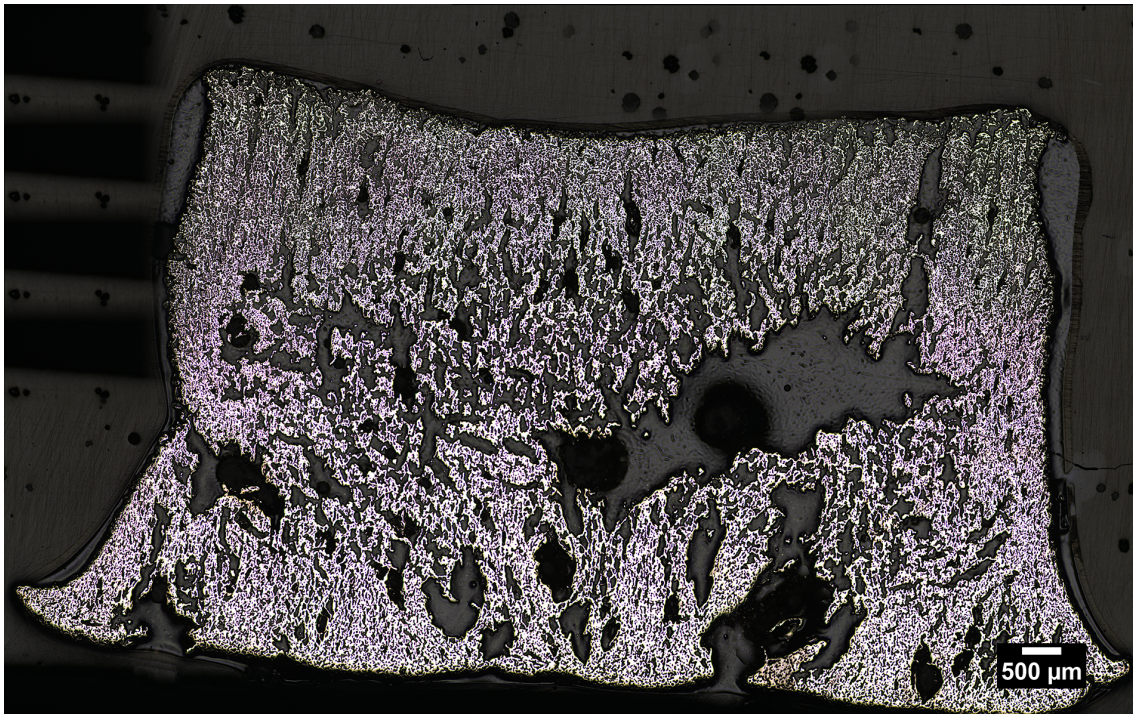


**Figura 3.19** Micrografía de la muestra 17 (agitada en molino de bolas, temperatura de solidificación de 38°C, reducida y sinterizada).



**Figura 3.20** Micrografía de la muestra 18 (agitada en molino de bolas, temperatura de solidificación de 38°C, reducida y sinterizada).

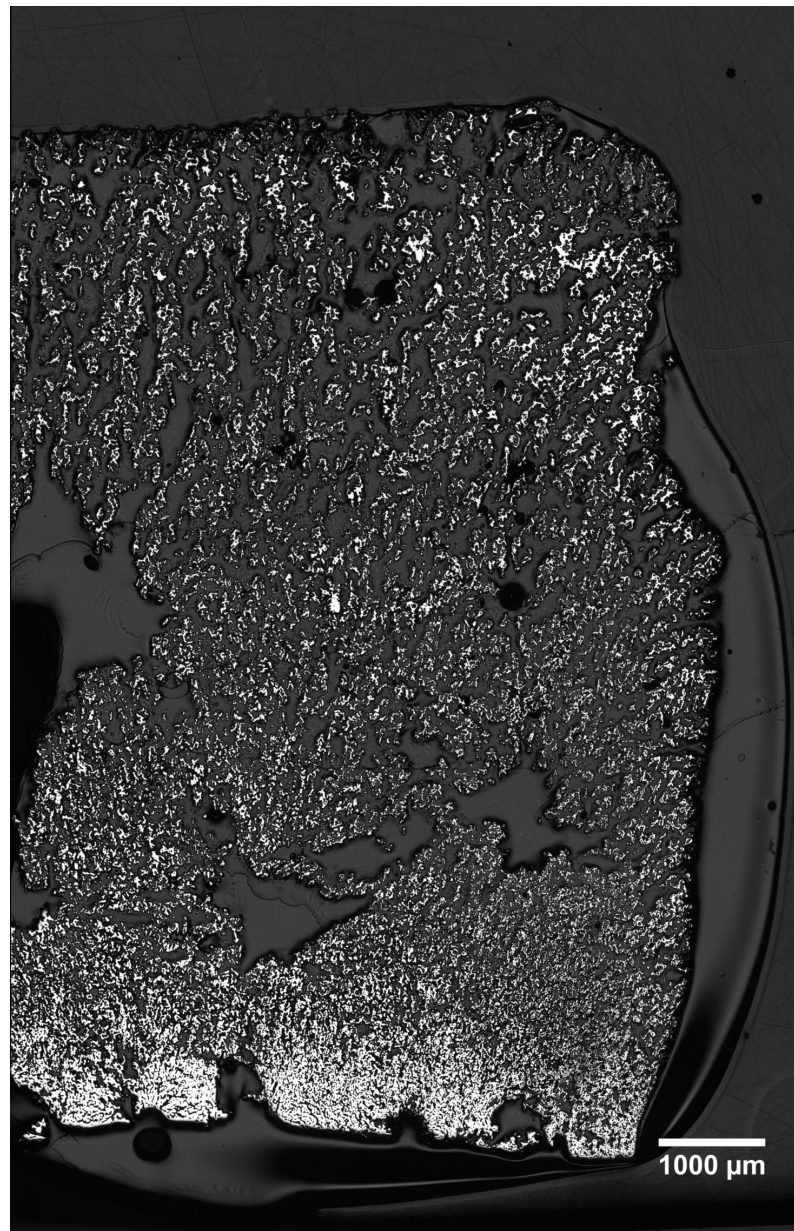




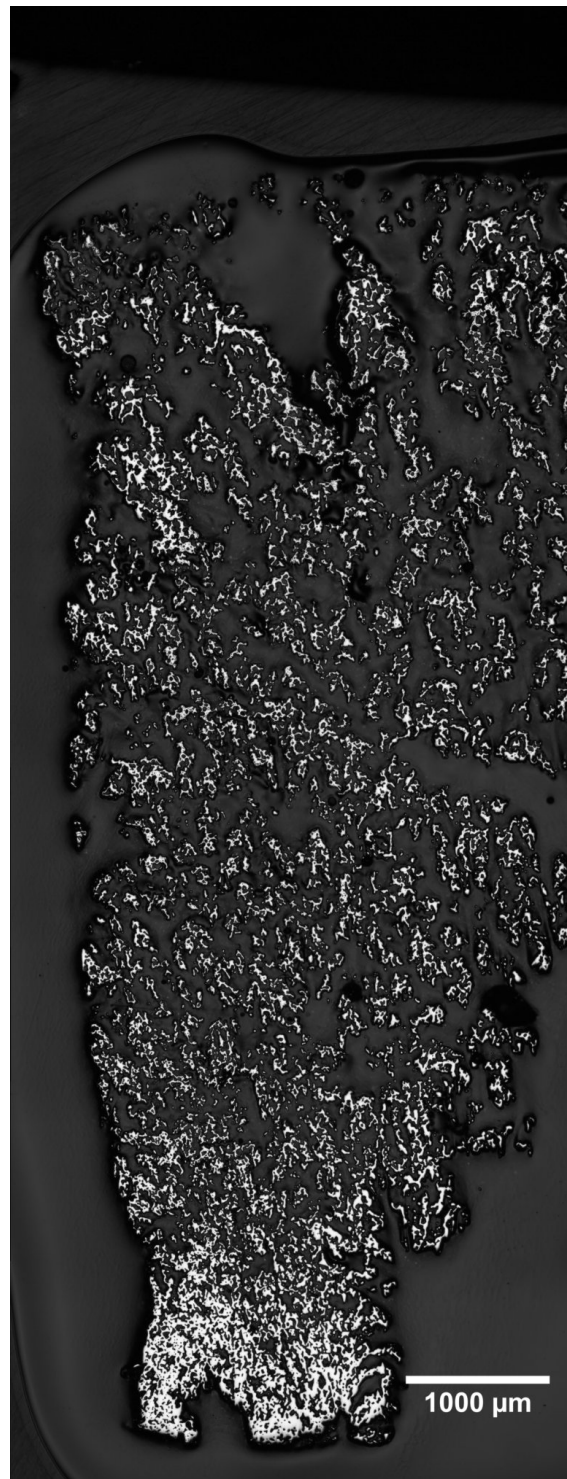
**Figura 3.21** Micrografía de la muestra 19 (agitada en molino de bolas, temperatura de solidificación de 25°C, reducida y sinterizada).

En las figuras 3.17, 3.18, 3.19, 3.20 y 3.21 se puede observar una clara falta de material en el interior de las muestras provocado por la contaminación del polvo de NiO con NaCl. También es apreciable como se comentó en la sección 3.4 como algunas de las muestras no conservan la forma cilíndrica original. A pesar de la gran falta de material, el crecimiento del poro fue el esperado, y se observa como las muestras presentan un mayor tamaño de poro en la parte superior. También es visible como las muestras cumplieron con la solidificación direccional al poder encontrar el mismo tamaño de poro en una misma altura e ir variando con ella.

### 3.5.5 Muestras reducidas y sinterizadas realizadas con polvo de NiO lavado



**Figura 3.22** Micrografía de la muestra 20 (agitada en molino de bolas, temperatura de solidificación de 30°C, reducida y sinterizada).



**Figura 3.23** Micrografía de la muestra 21 (agitada en molino de bolas, temperatura de solidificación de 35°C, reducida y sinterizada).

En las figuras 3.22 y 3.23 se observa como también hay una falta de material a pesar de haberse realizado con polvo de NiO lavado, también se observa como el poro se encuentra más interconectado. Solo se ha mostrado la micrografía de una parte de la pieza por las grandes fracturas que se observan en las figuras 3.9 y 3.10.



### 3.6 Presencia de cloruro de sodio en el polvo de óxido de níquel

En la presente sección se comentará como se descubrió la presencia de cloruro de sodio en el polvo de óxido de níquel, como ya se ha comentado a lo largo del trabajo el polvo se encontraba contaminado con cloruro de sodio, esta contaminación se desconocía al principio del trabajo y no fue hasta casi el final del mismo cuando se descubrió la contaminación.

#### 3.6.1 Diferencias entre peso tras sinterizar y reducir y peso estequiométrico

En las primeras 19 muestras existe una diferencia apreciable entre el peso que se ha obtenido al sinterizar, que en principio es 100 % níquel puro, este peso se puede convertir a óxido de níquel del que proviene por una simple ecuación estequiométrica.



Una vez que se sabe el peso de óxido de níquel del que proviene, como todas las muestras fueron pesadas antes de introducir en el horno, se puede saber si la muestra está perdiendo todos los orgánicos o pierde más peso del que debería perder, en el caso estudiado casi la totalidad de las muestras perdieron más peso del que deberían haber perdido (tabla 3.2) ya que el polvo nanométrico de NiO se encontraba contaminado con cloruro de sodio.

#### 3.6.2 Descubrimiento de la contaminación por cloruro de sodio

Tras someter al polvo de óxido de níquel a un análisis de densidad en un picnómetro de gases y obtener una medida de densidad muy distinta a la del óxido de níquel se decide someter al polvo de óxido de níquel a un ensayo de difracción por rayos X, en el que se puede determinar si puede existir algún compuesto que esté provocando las pérdidas de peso en el horno, y poder dar una explicación del punto que se encuentra a 800°C en el análisis termogravimétrico.

Tras obtener los resultados del análisis, se obtiene que las muestras presentan más de un 5 % de cloruro de sodio. Tras estudiar cuanto peso se pierde al lavar las muestras con agua destilada se determina que está contaminado con al menos un 20 % de cloruro de sodio.

El cloruro de sodio es un compuesto que funde a 800°C, lo que explica la pérdida de peso rápida en el TGA a esa temperatura.

También explica la pérdida de peso que se producía al introducir las muestras en el horno y que no se correspondían con la pérdida de orgánicos.

Tras conocer que el polvo de óxido de níquel está contaminado con sal se propone el uso de nitrato de plata para comprobar si se ha logrado limpiar todo el polvo de óxido de níquel de la sal. Con métodos de filtrado manual se observa que siempre queda una traza de contaminación.

En el bloque aislante de alúmina del horno se observaba un compuesto que en principio se pensó que era algún tipo de orgánico cristalizado como se puede observar en la figura 3.24



**Figura 3.24** Restos de NaCl en el bloque de alúmina aislante tras un ciclo de reducción-sinterización.

Cuando se conoció que el polvo estaba contaminado con cloruro de sodio se confirmó que los restos que se encontraban en el aislador de alúmina eran de cloruro de sodio mediante la mezcla de nitrato de plata, el compuesto y agua destilada.

El nitrato de plata al igual que el cloruro de sodio se disuelven y se disocian en agua al ser compuestos iónicos; sin embargo el producto de la reacción cloruro de plata no es soluble en agua y se observa como un precipitado sólido blanquecino a simple vista (Figura 3.25).



**Figura 3.25** Prueba de nitrato de plata, con resultado positivo en cloruro de sodio, a los restos encontrados en el bloque de alúmina aislante del horno.

### 3.7 Porosidad y tamaño de poro

Se ha realizado un análisis de la porosidad y del tamaño de poro a las micrografías de las figuras 3.11, 3.12 y 3.13. Estas micrografías son representativas de tres localizaciones de las muestras, la parte inferior, la parte media y la parte superior. Al tener las muestras tanta falta de material el análisis se complica un poco ya que la presencia de huecos por falta de material provoca un sesgo en el análisis al no corresponderse esos huecos con los poros que se han formado por el crecimiento de las dendritas.

Si no existiera esa falta de material en las muestras se podría hacer un análisis más exhaustivo y así, poder obtener un mejor análisis de la porosidad y del tamaño de poro del material.

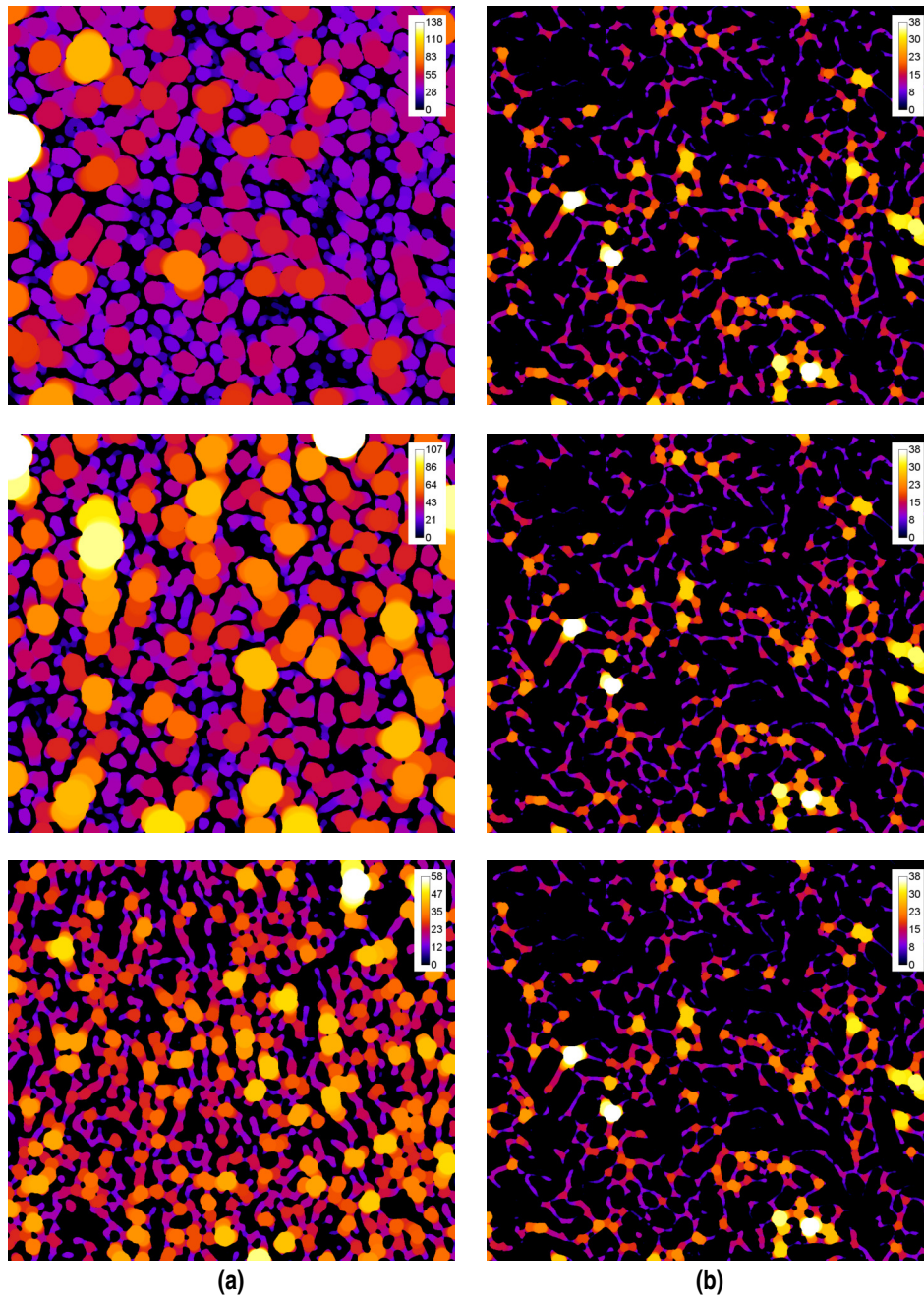
**Tabla 3.4** Porosidad de las muestras obtenida por análisis de imagen.

Muestra	Inferior (%)	Central (%)	Superior (%)
13 (35 °C)	52.53	74.71	91.24
14 (30 °C)	68.48	82.5	71.7
18 (38 °C)	54.57	73.18	78.13
19 (35 °C)	46.13	55.84	69.58
21 (35 °C)	63.71	87.72	88.02
20 (30 °C)	43.66	87.88	89.16

Como se puede observar en la tabla 3.4, la porosidad crece con la altura de la pieza. Esto se cumple en todas las muestras menos en la 14, esta muestra fue agitada por palas al igual que la 13 y observando las micrografías de la figura 3.12 y la micrografía de la muestra en general de la figura 3.18 se observa como hay una escasez de material y presenta unas paredes muy densas seguida de lugares con una pared poco densa. En la parte superior de la pieza se vuelve a encontrar una pared muy densa por lo que la porosidad disminuye respecto al centro de la pieza.

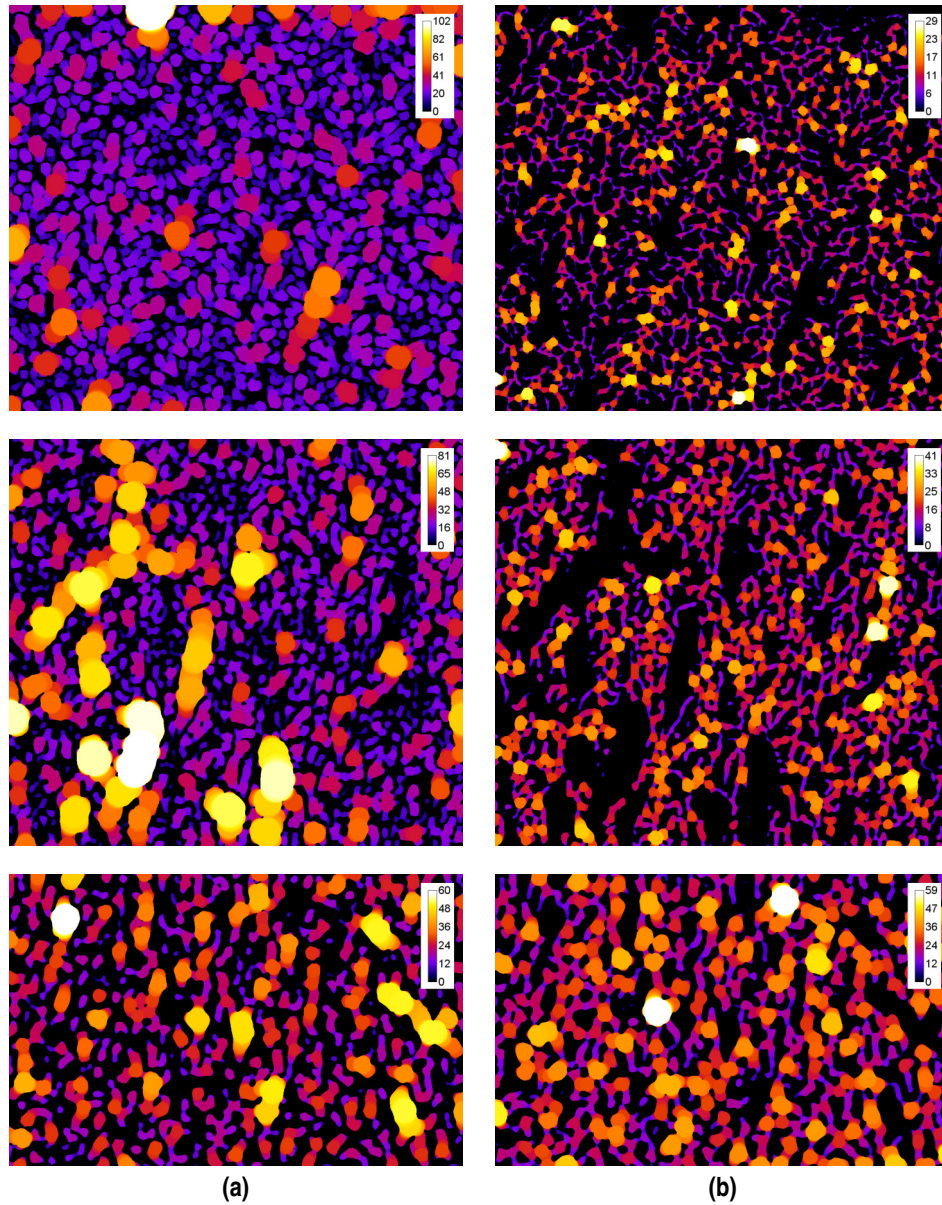
En general la porosidad total de las muestras realizadas con la mismas proporciones de materiales debería ser la misma, lo que variará al variar la temperatura de solidificación será el tamaño de poro. (Sepúlveda; Plunk y Dunand, 2015)

## 3.7.1 Muestras agitadas en molino de bolas

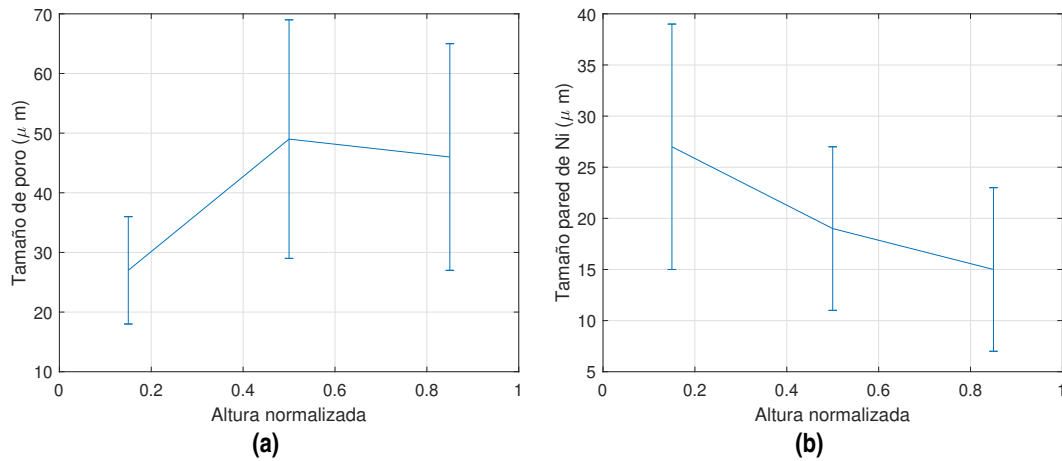


**Figura 3.26** Mapa de colores obtenido por el algoritmo del espesor local de la muestra 18 (temperatura de solidificación de 38°C): (a) tamaño de poro, (b) espesor de las paredes.

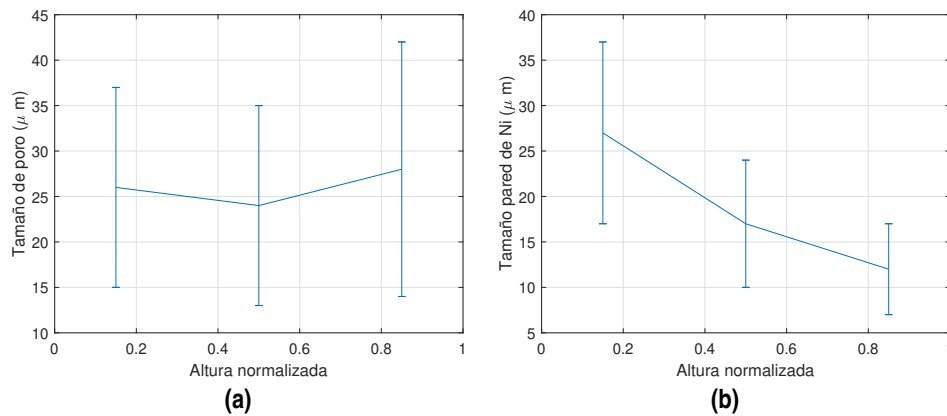




**Figura 3.27** Mapa de colores obtenido por el algoritmo del espesor local de la muestra 19 (temperatura de solidificación de 25°C): (a) tamaño de poro, (b) espesor de las paredes.



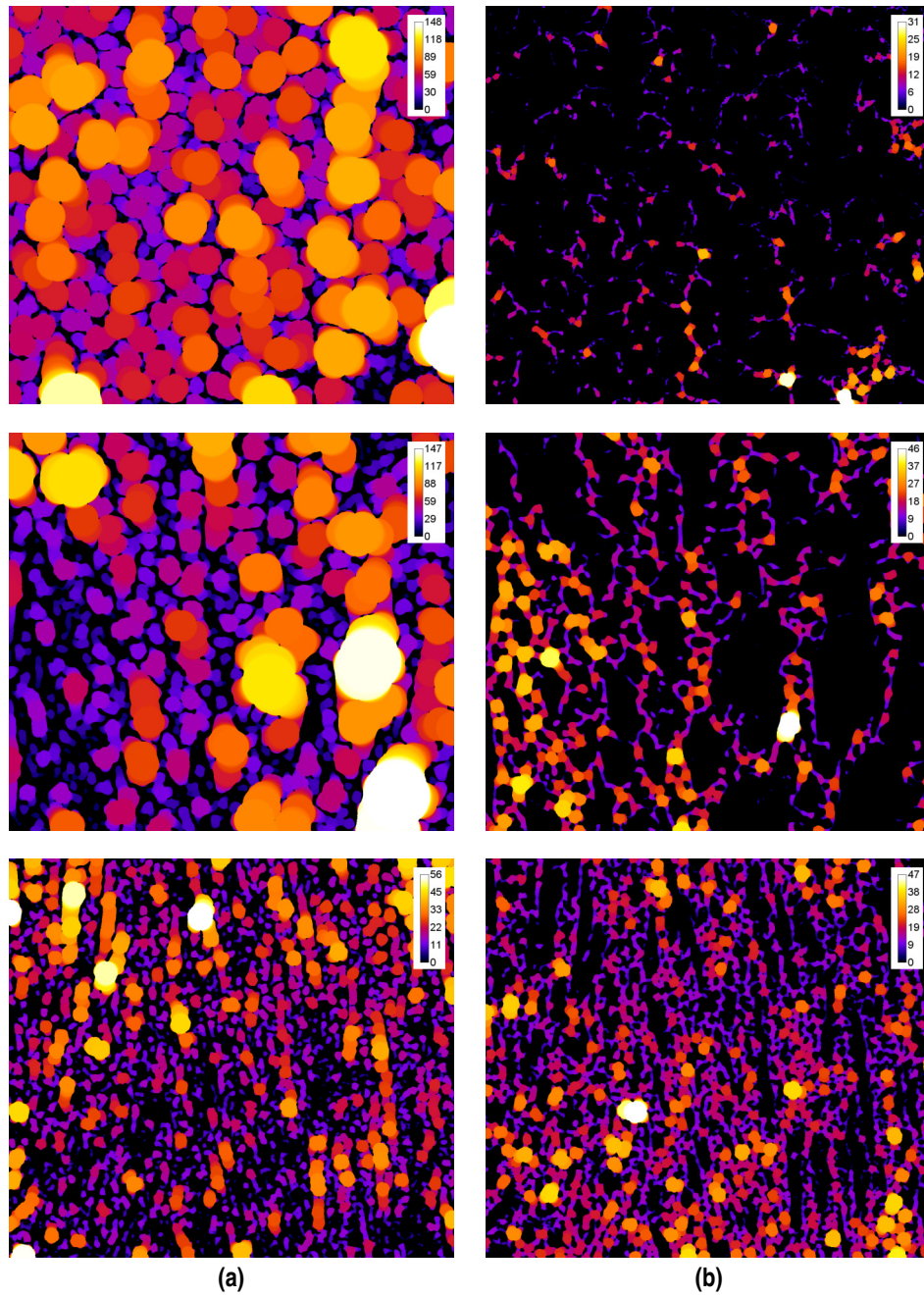
**Figura 3.28** Figura de la media y la desviación típica del tamaño de poro y tamaño de las paredes de la muestra 18 (temperatura de solidificación de 38°C): (a) tamaño de poro, (b) espesor de las paredes.



**Figura 3.29** Figura de la media y la desviación típica del tamaño de poro y tamaño de las paredes de la muestra 19 (temperatura de solidificación de 25°C): (a) tamaño de poro, (b) espesor de las paredes.

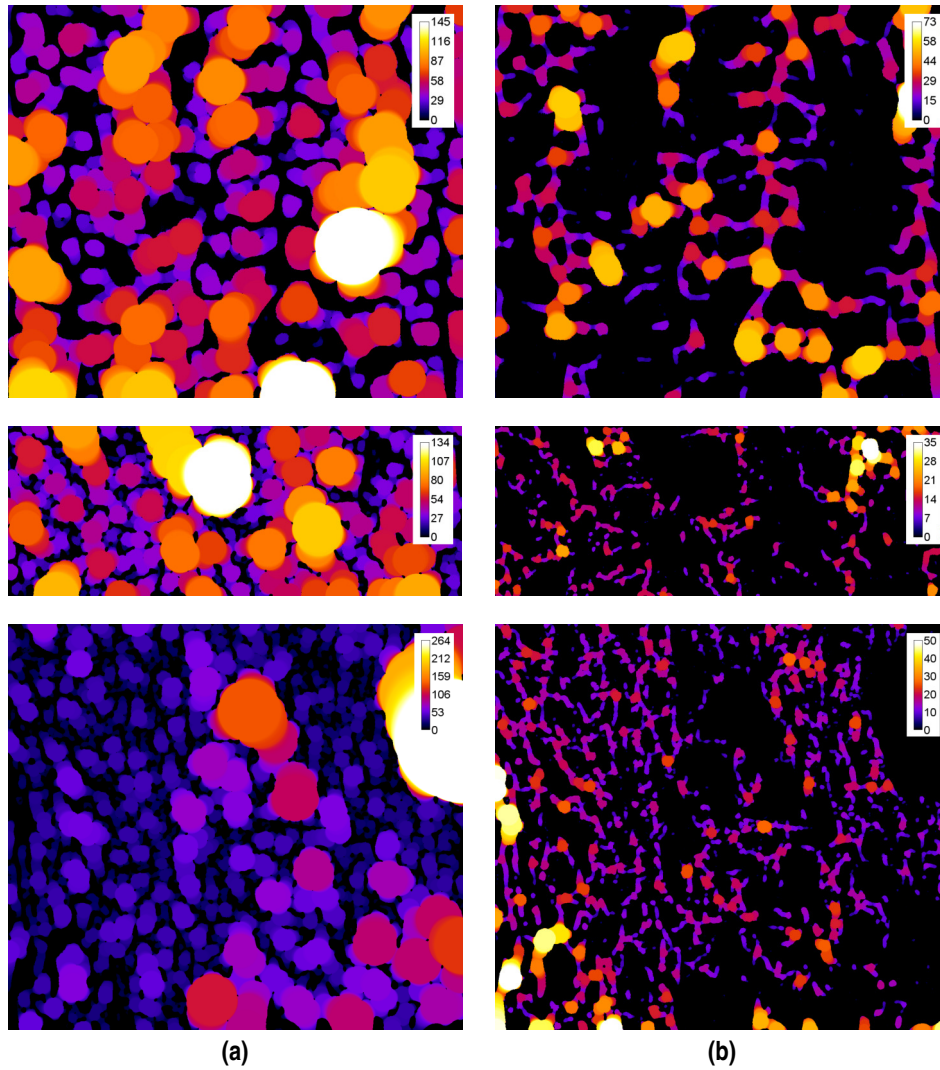
Como se puede observar el tamaño de poro es mayor cuanto mayor es la temperatura de solidificación ya que las dendritas tienen más tiempo para crecer. En este caso se observa en la figura 3.29 como para la temperatura de solidificación de 25 °C el tamaño de poro a lo largo de la muestra es casi constante, esto es debido al fuerte gradiente al que es sometida la mezcla durante el proceso de solidificación.

## 3.7.2 Muestras agitadas por palas

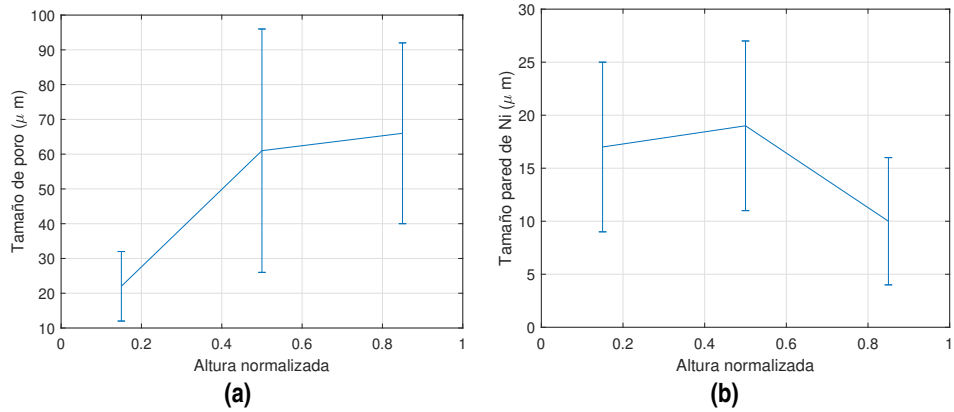


**Figura 3.30** Mapa de colores obtenido por el algoritmo del espesor local de la muestra 13 (temperatura de solidificación de 35°C): (a) tamaño de poro, (b) espesor de las paredes.

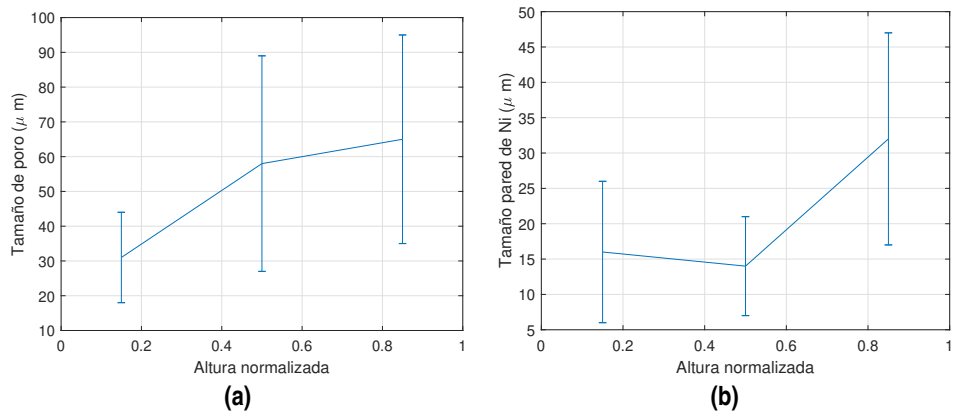




**Figura 3.31** Mapa de colores obtenido por el algoritmo del espesor local de la muestra 14 (temperatura de solidificación de  $30^{\circ}\text{C}$ ): (a) tamaño de poro, (b) espesor de las paredes.



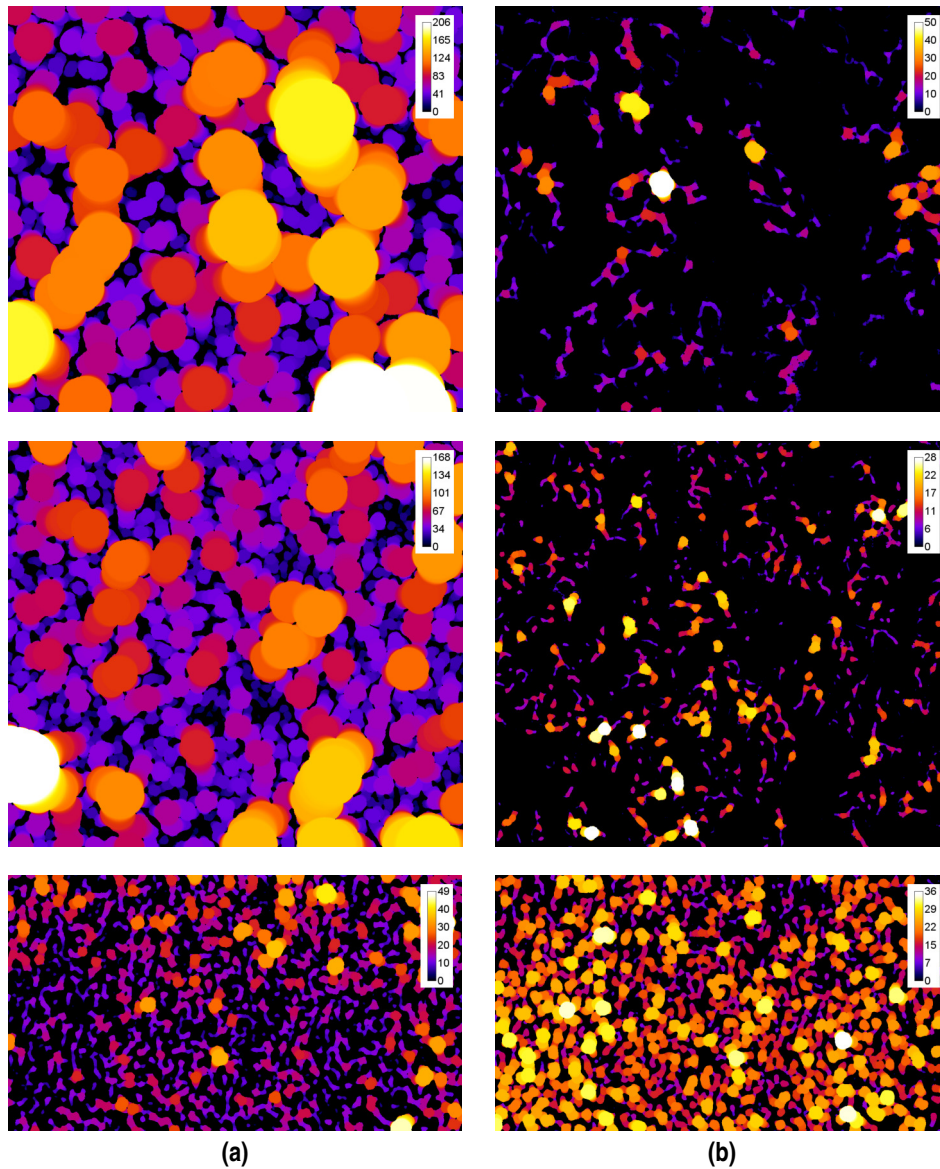
**Figura 3.32** Figura de la media y la desviación típica del tamaño de poro y tamaño de las paredes de la muestra 13 (temperatura de solidificación de 35°C): (a) tamaño de poro, (b) espesor de las paredes.



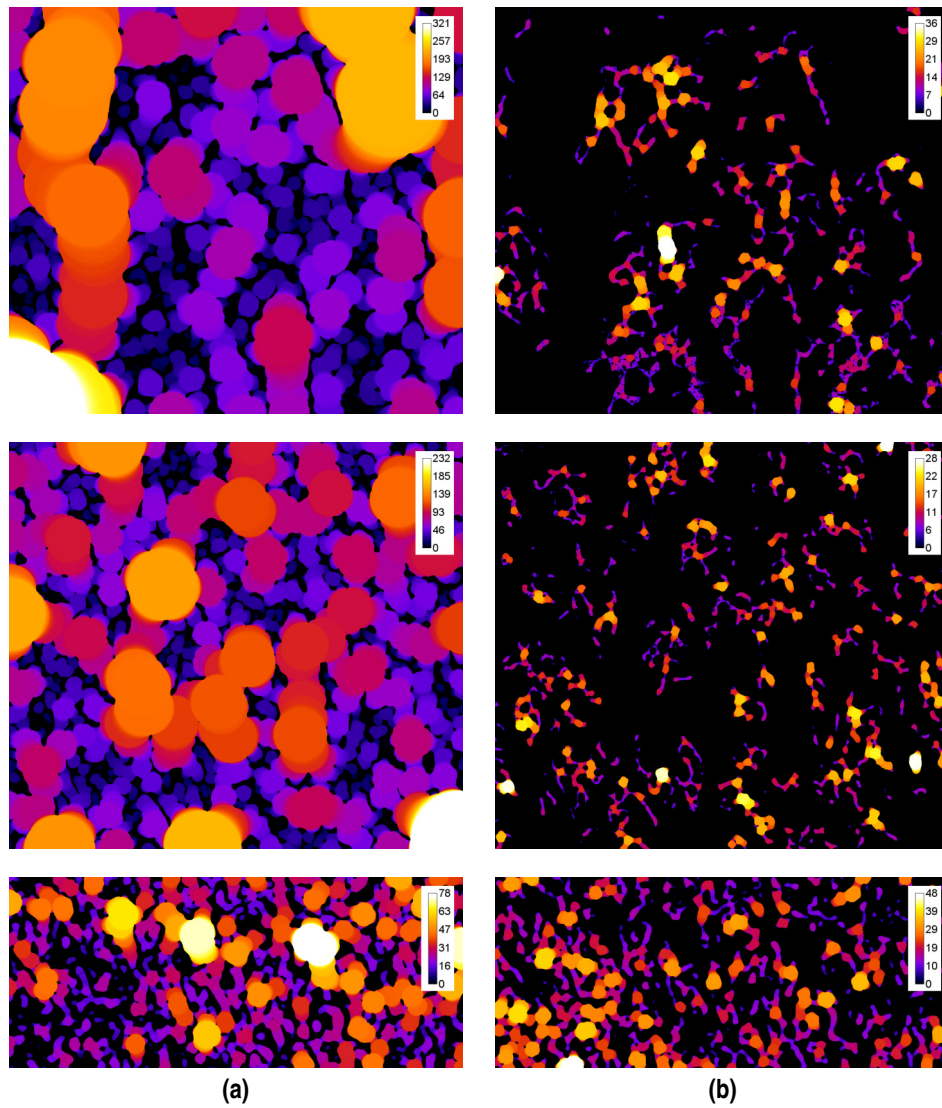
**Figura 3.33** Figura de la media y la desviación típica del tamaño de poro y tamaño de las paredes de la muestra 14 (temperatura de solidificación de 30°C): (a) tamaño de poro, (b) espesor de las paredes.

Los casos de las figuras 3.32 y 3.33 son unos casos algo especiales, al haber sido estas dos muestras agitadas por palas el comportamiento es muy distinto ya que como se observa no se consiguió una suspensión homogénea y las muestras presentan mucha falta de material como se puede apreciar en las micrografías de las piezas completas en las figuras 3.17 y 3.18.

## 3.7.3 Muestras de polvo de NiO lavado y agitadas en molino de bolas

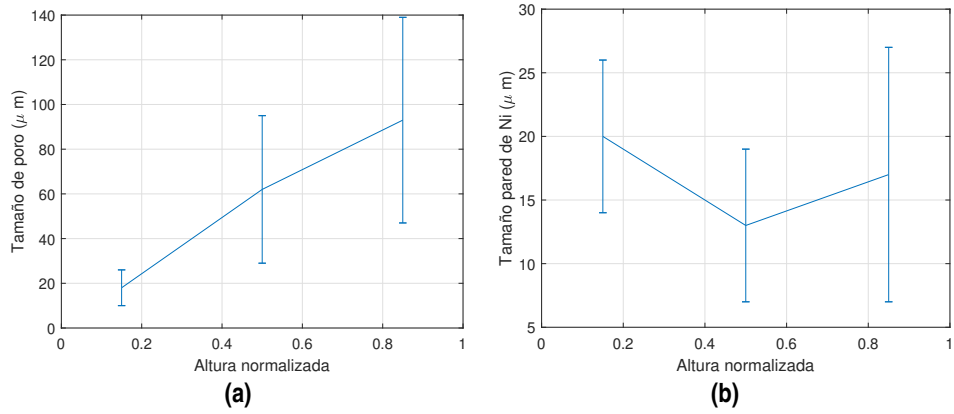


**Figura 3.34** Mapa de colores obtenido por el algoritmo del espesor local de la muestra 20 (temperatura de solidificación de 30°C): (a) tamaño de poro, (b) espesor de las paredes.

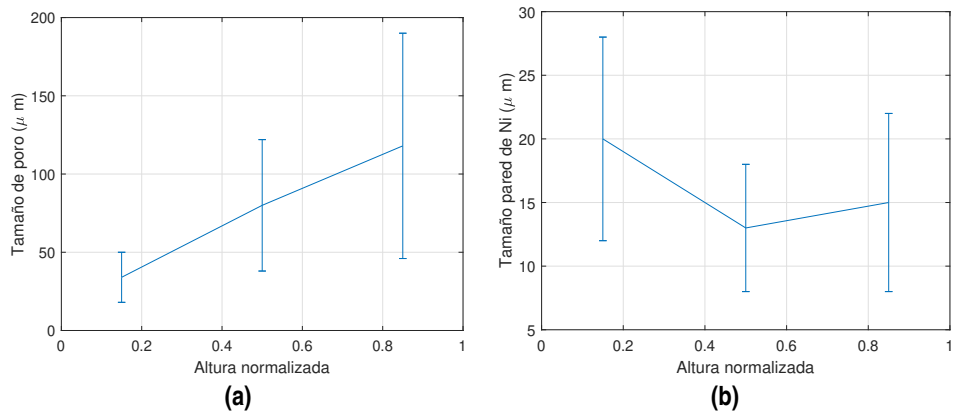


**Figura 3.35** Mapa de colores obtenido por el algoritmo del espesor local de la muestra 21 (temperatura de solidificación de 35°C): (a) tamaño de poro, (b) espesor de las paredes.





**Figura 3.36** Figura de la media y la desviación típica del tamaño de poro y tamaño de las paredes de la muestra 20 (temperatura de solidificación de 30°C): (a) tamaño de poro, (b) tamaño de la pared.



**Figura 3.37** Figura de la media y la desviación típica del tamaño de poro y tamaño de las paredes de la muestra 21 (temperatura de solidificación de 35°C): (a) tamaño de poro, (b) tamaño de la pared.

En estos dos casos se trabajó con polvo de NiO lavado para quitar la mayor cantidad de cloruro de sodio posible y poder trabajar con un polvo limpio. Se observa que el tamaño de poro en estas dos muestras es bastante mayor que en las anteriores, esto es debido a que estas muestras perdieron mucho menos volumen que todas las realizadas con polvo contaminado, aunque se agrietaron mucho por la parte central y se sigue observando falta de material en las micrografías.



## 4 Conclusiones

---

A pesar de haber realizado el trabajo con un polvo contaminado con un 50% en volumen de cloruro de sodio, se consiguió la fabricación de muestras de níquel metálico con una porosidad media del 71% y un tamaño de poro medio entre  $18\ \mu m$  y  $118\ \mu m$ .

Queda demostrado en este trabajo que el método de la solidificación direccional usando como medio de la suspensión al canfeno puede ser usado para fabricar espumas de níquel metálico.

El ciclo de sinterización y reducción utilizado probablemente no sea el óptimo, ya que en las últimas muestras realizadas con polvo del que se eliminó casi todos los restos del cloruro de sodio también presentaron grietas, al igual que las muestras que se realizaron con polvo contaminado como se puede observar en las figuras 3.9 y 3.10

Como las muestras se empezaron a reducir a  $600^{\circ}C$ , la cinética de la reacción es muy alta y probablemente ha favorecido que se formen grietas en su interior, esta rápida cinética sumada a los huecos producidos una vez se ha expulsado la sal que contaminaba la pieza, es la causante de todos los defectos que se han podido observar en las micrografías en el presente trabajo.

En la mayoría de las muestras no se logró una suspensión estable, se realizaron mezclas donde se apreciaba sedimentación al cabo de pocos minutos, esto es debido a la presencia de partículas de tamaño micrométrico de cloruro de sodio. Con el polvo de óxido de níquel lavado se comprobó que tanto la fluidez como la estabilidad de las suspensiones mejoraron de forma cuantitativa, a falta de realizar un estudio reológico que lo demuestre.

Se propone para investigaciones futuras la optimización del ciclo de reducción y sinterización para evitar la formación de grietas en la estructura. También se propone estudiar la reología de las suspensiones para encontrar el punto óptimo de dispersante y aglutinante en las muestras, ya que ayudaría a que se formaran menos grietas durante el proceso de reducción y sinterización al existir menos cantidad de orgánicos en las muestras.



# Índice de Figuras

1.1	Número de artículos revisados por pares publicados al año desde el año 2000 (Scotti y Dunand, 2018)	1
1.2	Álabes de turbocompresor obtenidos mediante el método de freeze-casting (Maxwell; Gurnick y Francisco, 1954)	2
1.3	Efectos de la temperatura de enfriamiento y de la concentración de quitosano en el diámetro de los poros (Madhally y Matthew, 1999)	3
1.4	Esquemático del proceso de enfriamiento usado por (Fukasawa et al., 2001)	4
1.5	Cambio de volumen, densidad de la pared, valores de la porosidad y morfología del poro de muestras de hematita sinterizadas y fabricadas a distintas temperaturas de solidificación (Sepúlveda; Plunk y Dunand, 2015)	5
1.6	Imágenes obtenidas por SEM de una espuma de Ni obtenida mediante solidificación direccional, reducida y sinterizada con una altura de 1.3 mm: (a) morfología típica de macroporos laminares creados por el patrón de crecimiento del hielo durante la congelación y (b) dendritas secundarias creadas en las paredes del Ni (Jo et al., 2016)	5
1.7	TGA y DTG del poliestireno a un ritmo de calentamiento de 5°C/min bajo $N_2$ : (a) curva TGA, (b) curva DTG (Zeng; Chow y Yao, 2007)	6
1.8	Datos obtenidos por Benton y Emmett (1924) en una muestra de 4.8 g de NiO a 205°C	6
1.9	TGA para la reducción de NiO a 10°Cmin <sup>-1</sup> (Richardson; Scates y Twigg, 2003)	7
1.10	Efecto de la velocidad de calentamiento en datos TGA para la reducción de NiO (Richardson; Scates y Twigg, 2003)	7
2.1	Diagrama de flujo de la metodología seguida	9
2.2	Agitador magnético con placa calefactora IKAMAG RCT	11
2.3	Incubadora de laboratorio INCU-Line IL 68R	11
2.4	Calibre Mitutoyo	12
2.5	Baño de ultrasonidos USC-TH de VWR	12
2.6	Balanza de precisión Ohaus AV212	13
2.7	Baño con termostato de inmersión DIGITERM 200:	13
2.8	Termómetro de cuatro canales con almacenamiento de datos HH-521BT	14
2.9	Esmeriladora Knuth-Rotor 2 (Izquierda) y Knuth-Rotor 3 (Derecha)	14
2.10	Discos de esmerilado: (a) Disco de esmerilado de tamaño de grano #320, (b) Disco de esmerilado de tamaño de grano #500, (c) Disco de esmerilado de tamaño de grano #1000, (d) Disco de esmerilado de tamaño de grano #2500	15
2.11	Pulidora de disco Struers Labopol-6	15
2.12	Paño de pulido Microcloth PSA de 8 pulgadas	16
2.13	Microscopio invertido Nikon MA100N	16
2.14	Horno tipo mufla Carbolite	16
2.15	Horno tubular Thermolyne 21100	17
2.16	Agitador IKA Eurostar digital	17
2.17	Maquina de corte de precisión Struers SECOTOM-10	18
2.18	Liofilizadora Telstar Lyoquest	18
2.19	Cámara de muestras de la Liofilizadora Telstar Lyoquest	18

2.20	Método de agitación en molino de bolas	20
2.21	Método de agitación mediante palas	20
2.22	Método de agitación mediante rodillos	21
2.23	Bases de cobre: (a) con tuberías de refrigeración, (b) sin tuberías de refrigeración	21
2.24	(a) molde y (b) abrazadera ajustable	22
2.25	Ejemplo de muestra dentro de la incubadora con los termopares colocados	22
2.26	Ejemplo de muestra tras sublimar el canfeno	23
2.27	Crisoles de alúmina: (a) crisol de alúmina poroso, (b) crisol de alúmina liso	23
2.28	Ciclo de sinterización al aire a 1500°C	24
2.29	Ejemplo de muestra sinterizando al aire	24
2.30	Sistema de circulación de gases en el horno: (a) Control de entrada de $N_2$ y Noxal, (b) Control de la circulación hacia la calle o hacia la bomba de vacío	25
2.31	Pieza tras ciclo de reducción-sinterización sobre crisol de alúmina porosa	26
2.32	Ciclo de reducción y sinterización	27
2.33	Cera Quickstick 135	27
2.34	Ejemplo de muestra sobre el agitador magnético calefactado durante el vertido de la cera	28
2.35	Ejemplo de muestra una vez se ha saturado de cera	28
2.36	Resina (izquierda) y endurecedor (derecha) Metkon DMT	29
2.37	Proceso de empastillado: (a) muestra en el molde, (b) molde tras el vertido de la resina, (c) muestra empastillada tras el desmolde, (d) muestra empastillada tras el corte	29
2.38	Ejemplo del modo adquirir grande imagen del programa NIS Elements BR	30
2.39	Interfaz del programa ImageJ	31
2.40	Cambio de la profundidad del color en la imagen con el programa ImageJ	31
2.41	Ejemplo del cálculo de la porosidad en una micrografía con ImageJ	32
2.42	Definición de espesor local (Dougherty y Kunzelmann, 2007)	32
2.43	Definición de esferas redundantes (Dougherty y Kunzelmann, 2007)	33
2.44	Proceso de binarizado de la imagen: (a) selección de menús (b) imagen binarizada	33
2.45	Selección de menús para el cálculo del espesor local	34
2.46	Tabla de resultados y mapa de colores obtenidos tras usar el plugin Thickness	34
2.47	Ejemplo de histograma del tamaño de poro	34
3.1	Curvas TGA y DSC de la muestra analizada	36
3.2	Curvas TGA y DTA de la muestra analizada	36
3.3	Curvas TGA y DSC de la muestra analizada	37
3.4	Curvas de enfriamiento a diferente temperatura final de la incubadora: (a) 38°C, (b) 35 °C, (c) 30 °C, (d) 25 °C	40
3.5	Muestra 14 (temperatura de solidificación de 35°C), (a) Después del proceso de sublimación, (b) tras la reducción y sinterización	42
3.6	Muestra 15 (temperatura de solidificación de 38°C), (a) Después del proceso de sublimación, (b) tras la reducción y sinterización	42
3.7	Muestra 17 (temperatura de solidificación de 38°C), (a) Después del proceso de sublimación, (b) tras la reducción y sinterización	43
3.8	Muestra 18 (temperatura de solidificación de 38°C), (a) Después del proceso de sublimación, (b) tras la reducción y sinterización	43
3.9	Muestra 20 (temperatura de solidificación de 30°C), (a) Después del proceso de sublimación, (b) tras la reducción y sinterización, (c) base de la pieza, se observan las grietas que se forman durante la reducción y sinterización	44
3.10	Muestra 21 (temperatura de solidificación de 35°C), (a) Después del proceso de sublimación, (b) tras la reducción y sinterización, (c) base de la pieza, se observan las grietas que se forman durante la reducción y sinterización	45
3.11	Micrografías de muestras agitadas en molino de bolas: (a) muestra 18 (temperatura de solidificación de 38°C), (b) muestra 19 (temperatura de solidificación de 25 °C)	46
3.12	Micrografías de muestras agitadas por palas: (a) muestra 13 (temperatura de solidificación de 35°C), (b) muestra 14 (temperatura de solidificación de 30°C)	47
3.13	Micrografías de muestras realizadas con polvo de óxido de níquel lavado: (a) muestra 21 (temperatura de solidificación de 35°C), (b) muestra 20 (temperatura de solidificación de 30°C)	48
3.14	Micrografía de la muestra 7 (temperatura de solidificación de 39.5°C, sinterizada y reducida)	49

3.15	Micrografía de la muestra 9 (temperatura de solidificación de 35°C, sinterizada)	50
3.16	Micrografía de la muestra 12 (temperatura de solidificación de 38°C, sinterizada)	50
3.17	Micrografía de la muestra 13 (agitada por palas, temperatura de solidificación de 35°C, reducida y sinterizada)	51
3.18	Micrografía de la muestra 14 (agitada por palas, temperatura de solidificación de 30°C, reducida y sinterizada)	51
3.19	Micrografía de la muestra 17 (agitada en molino de bolas, temperatura de solidificación de 38°C, reducida y sinterizada)	52
3.20	Micrografía de la muestra 18 (agitada en molino de bolas, temperatura de solidificación de 38°C, reducida y sinterizada)	52
3.21	Micrografía de la muestra 19 (agitada en molino de bolas, temperatura de solidificación de 25°C, reducida y sinterizada)	53
3.22	Micrografía de la muestra 20 (agitada en molino de bolas, temperatura de solidificación de 30°C, reducida y sinterizada)	54
3.23	Micrografía de la muestra 21 (agitada en molino de bolas, temperatura de solidificación de 35°C, reducida y sinterizada)	55
3.24	Restos de NaCl en el bloque de alúmina aislante tras un ciclo de reducción-sinterización	56
3.25	Prueba de nitrato de plata, con resultado positivo en cloruro de sodio, a los restos encontrados en el bloque de alúmina aislante del horno	57
3.26	Mapa de colores obtenido por el algoritmo del espesor local de la muestra 18 (temperatura de solidificación de 38°C): (a) tamaño de poro, (b) espesor de las paredes	59
3.27	Mapa de colores obtenido por el algoritmo del espesor local de la muestra 19 (temperatura de solidificación de 25°C): (a) tamaño de poro, (b) espesor de las paredes	60
3.28	Figura de la media y la desviación típica del tamaño de poro y tamaño de las paredes de la muestra 18 (temperatura de solidificación de 38°C): (a) tamaño de poro, (b) espesor de las paredes	61
3.29	Figura de la media y la desviación típica del tamaño de poro y tamaño de las paredes de la muestra 19 (temperatura de solidificación de 25°C): (a) tamaño de poro, (b) espesor de las paredes	61
3.30	Mapa de colores obtenido por el algoritmo del espesor local de la muestra 13 (temperatura de solidificación de 35°C): (a) tamaño de poro, (b) espesor de las paredes	62
3.31	Mapa de colores obtenido por el algoritmo del espesor local de la muestra 14 (temperatura de solidificación de 30°C): (a) tamaño de poro, (b) espesor de las paredes	63
3.32	Figura de la media y la desviación típica del tamaño de poro y tamaño de las paredes de la muestra 13 (temperatura de solidificación de 35°C): (a) tamaño de poro, (b) espesor de las paredes	64
3.33	Figura de la media y la desviación típica del tamaño de poro y tamaño de las paredes de la muestra 14 (temperatura de solidificación de 30°C): (a) tamaño de poro, (b) espesor de las paredes	64
3.34	Mapa de colores obtenido por el algoritmo del espesor local de la muestra 20 (temperatura de solidificación de 30°C): (a) tamaño de poro, (b) espesor de las paredes	65
3.35	Mapa de colores obtenido por el algoritmo del espesor local de la muestra 21 (temperatura de solidificación de 35°C): (a) tamaño de poro, (b) espesor de las paredes	66
3.36	Figura de la media y la desviación típica del tamaño de poro y tamaño de las paredes de la muestra 20 (temperatura de solidificación de 30°C): (a) tamaño de poro, (b) tamaño de la pared	67
3.37	Figura de la media y la desviación típica del tamaño de poro y tamaño de las paredes de la muestra 21 (temperatura de solidificación de 35°C): (a) tamaño de poro, (b) tamaño de la pared	67





# Índice de Tablas

---

2.1	Características generales de fabricación de las muestras	10
2.2	Compuestos utilizados	19
3.1	Características físicas	38
3.2	Diferencias entre el peso real y el teórico de las muestras tras el tratamiento térmico	39
3.3	Velocidad general de solidificación	41
3.4	Porosidad de las muestras obtenida por análisis de imagen	58



# Bibliografía

---

- ARAKI, Kiyoshi y HALLORAN, John W., 2005. New Freeze-Casting Technique for Ceramics with Sublimable Vehicles. *Journal of the American Ceramic Society*. Vol. 87, n.º 10, págs. 1859-1863.
- AYERBE, Juan P., 2014. *Fabricación de materiales porosos de Fe a partir de polvo nanométricos de óxido férrico mediante la técnica de solidificación direccional*. Universidad de Sevilla.
- BENTON, Arthur F. y EMMETT, Paul H., 1924. The reduction of nickelous and ferric oxides by hydrogen. Vol. 46, págs. 2728-2737.
- CALDERÓN, Angel, 2017. *Mejora en el proceso de fabricación de piezas porosas metálicas de base Fe mediante el método de solidificación direccional*. Universidad de Sevilla.
- DOUGHERTY, R. y KUNZELMANN, K.-H., 2007. Computing Local Thickness of 3D Structures with ImageJ. *Microscopy and Microanalysis*. Vol. 13, n.º S02.
- FUKASAWA, Takayuki; ANDO, Motohide; OHJI, Tatsuki y KANZAKI, Shuzo, 2001. Synthesis of Porous Ceramics with Complex Pore Structure by Freeze-Dry Processing. *Journal of the American Ceramic Society*. Vol. 84, n.º 1, págs. 230-232.
- JO, Hyungyung; KIM, Min Jeong; CHOI, Hyelim; SUNG, Yung-Eun; CHOE, Heeman y DUNAND, David C., 2016. Morphological Study of Directionally Freeze-Cast Nickel Foams. *Metallurgical and Materials Transactions E*. Vol. 3, n.º 1, págs. 46-54.
- MADIHALLY, Sundararajan V. y MATTHEW, Howard W. T., 1999. Porous chitosan scaffolds for tissue engineering. *Biomaterials*. Vol. 20, n.º 12, págs. 1133-1142.
- MAXWELL, W. A.; GURNICK, R. S. y FRANCISCO, A. C., 1954. *Preliminary investigation of the "freeze-casting" method for forming refractory powders*. Informe técnico. Lewis Flight Propulsion Lab., NACA.
- RICHARDSON, James T.; SCATES, Robert y TWIGG, Martyn V., 2003. X-ray diffraction study of nickel oxide reduction by hydrogen. *Applied Catalysis A: General*. Vol. 246, págs. 137-150.
- SCHOOF, H.; BRUNS, L.; FISCHER, A.; HESCHEL, I. y RAU, G., 2000. Dendritic ice morphology in unidirectionally solidified collagen suspensions. *Journal of Crystal Growth*. Vol. 209, n.º 1, págs. 122-129.
- SCOTTI, Kristen L. y DUNAND, David C., 2018. Freeze casting – A review of processing, microstructure and properties via the open data repository, FreezeCasting.net. *Progress in Materials Science*. Vol. 94, págs. 243-305.
- SEPÚLVEDA, Ranier; PLUNK, Amelia A. y DUNAND, David C., 2015. Microstructure of  $Fe_2O_3$  scaffolds created by freeze-casting and sintering. *Materials Letters*. Vol. 142, págs. 56-59.
- ZENG, W. R.; CHOW, W. K. y YAO, B., 2007. Chemical kinetics and mechanism of polystyrene thermal decomposition. En: *Chemical kinetics and mechanism of polystyrene thermal decomposition. Proceedings of the 7th Asia-Oceania Symposium on Fire Science and Technology, Hong Kong*.